

# **Wachstumsmechanismen und Oberflächeneigenschaften undotierter und N-dotierter Kohlenstoffnanoröhren**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Bereich für Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

**Dipl.-Ing. Victoria Eckert**

geboren am 12.12.1988 in Cottbus

Eingereicht am 06.03.2019

Verteidigt am 22.07.2019

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2015 bis Dezember 2018 am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung e.V. (IFW) in Dresden angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. et Ing. habil. Michael Mertig (TU Dresden)
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Büchner (IFW Dresden)

## Kurzfassung

Die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit maßgeschneiderten Morphologien stellt bis heute eine große Herausforderung dar. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus zunächst auf gerade gewachsene MWCNTs, welche insbesondere mit N-Dotierung erhalten werden können. Im Allgemeinen führt eine Dotierung mit Stickstoff zu Defekten im Kohlenstoff-Gitter und verursacht dadurch eine gekrümmte MWCNT-Morphologie. Dennoch konnten in dieser Arbeit gerade gewachsene, nadelförmige MWCNTs insbesondere unter Verwendung der N-haltigen Präkursoren Acetonitril sowie Pyrazin (30 Ma.-% in Toluol) bei einer Temperatur von 750 °C erfolgreich synthetisiert werden. Dafür eignete sich besonders eine CVD-Methode, bei welcher der Fe-Katalysatorpräkursor Ferrocen in einem separaten Ofen sublimiert wurde. Es stellte sich heraus, dass sich in einer stickstoffhaltigen Gasphase bevorzugt einkristalline  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel bilden. Im Fall einer homogenen Katalysatormorphologie, d.h. ohne Krümmungen, scheiden sich Kohlenstoffwände an einer bestimmten Facette des Katalysatorpartikels ab. Nicht nur die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Katalysatorpartikels bestimmen die MWCNT-Morphologie, die Konzentration an Stickstoff sowie dessen Bindungszustand sind ebenso von großer Bedeutung. Für eine gerade MWCNT-Morphologie sollte daher das Vorkommen pyridinischer sowie pyrrolischer N-Bindungen möglichst gering gehalten werden, da diese Defekte im Kohlenstoff-Gitter verursachen.

Die Art der Stickstoffbindung beeinflusst nicht nur die MWCNT-Morphologie, sondern ebenso die Oberflächenpolarität von MWCNTs. Grundsätzlich wird angenommen, dass Stickstoff die Polarität an der MWCNT-Oberfläche erhöht. Jedoch weisen in dieser Arbeit selbst MWCNTs mit bis zu 2,5 at.-% Stickstoff hydrophobe Oberflächen auf, im Vergleich zu hydrophilen MWCNTs, welche bis zu 3,7 at.-% Stickstoff enthalten. XPS-Messungen ergaben dabei nur einen signifikanten Unterschied bezüglich des Anteils an molekularen Stickstoff innerhalb beider MWCNT-Typen. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen konnte anschließend nachgewiesen werden, dass zwischen den CNT-Wänden interkalierter molekularer Stickstoff, im Vergleich zu pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff, den größten Einfluss auf die  $\pi$ -Elektronendichte der Röhrenoberflächen besitzt. Die Anwesenheit des Stickstoffs verursacht dabei eine signifikante Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte in Richtung der Stickstoffmoleküle hin. Ist die Konzentration an molekularen Stickstoff zudem so

hoch, dass sich die Stickstoffmoleküle ebenso zwischen den äußeren CNT-Wänden anreichern, so können diese die Oberflächenpolarität der äußersten CNT-Wand begünstigen. Pyridinische und graphitische N-Bindungen verursachen nur eine geringfügige Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände. Da sie sich zudem bevorzugt in den inneren CNT-Wänden befinden, beeinflussen sie die Polarität der äußersten MWCNT-Oberfläche nur unzureichend.

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von MWCNTs in Abhängigkeit von ihrer Morphologie und Oberflächeneigenschaften, wurde zusätzlich das toxische Potential verschiedener MWCNT-Typen untersucht. Die toxikologischen Untersuchungen ergaben dabei, dass insbesondere lange und hydrophobe MWCNTs, ähnlich wie Amosit Asbest, ein hohes toxisches Potential aufweisen.



## Abstract

The synthesis of carbon nanotubes with tailor-made morphologies is still a challenge. First of all, this thesis is focused on the synthesis of straight MWCNTs, especially obtained with N doping. In principle, N doping causes defects in the carbon lattice, leading to a curved MWCNT morphology. Nevertheless, straight and needle-like MWCNTs were successfully synthesized especially when using N-containing precursors like acetonitrile and pyrazine (30 wt.-% in toluene) at 750 °C. Therefore, a CVD method, allowing a separate sublimation of the Fe catalyst precursor ferrocene, was suitable for the synthesis of such straight MWCNTs. It could be emphasized that single crystalline  $\text{Fe}_3\text{C}$  catalyst particles were formed in the presence of nitrogen before the beginning of the MWCNT synthesis. In case of a homogeneous catalyst morphology (without curvatures), the tube walls will grow on a specific facet. Not only the composition and constitution of the catalyst particle have a strong influence on the MWCNT morphology, but also the concentration of nitrogen and its kind of incorporation in the carbon lattice. Meaning, the presence of pyridinic or pyrrolic nitrogen should be minimized to decrease the defects in the carbon lattice.

Furthermore, the kind of nitrogen bond has also a strong influence on the surface polarity of the MWCNTs. As a dopant, nitrogen should generally increase the polarity of the MWCNT surfaces. In contrast, even MWCNTs containing up to 2.5 at.-% N in this work exhibit hydrophobic surfaces, whereas surfaces of MWCNTs containing up to 3.7 at.-% N are very hydrophilic. The only significant difference between both MWCNT types is the amount of molecular nitrogen intercalated between the tube walls, confirmed by XPS measurements. Using DFT calculations it could be highlighted that molecular nitrogen has the strongest influence on the  $\pi$ -electron density of the tube walls, compared to pyridinic and graphitic nitrogen. The presence of nitrogen causes a significant shift of the  $\pi$ -electron density from the tube walls towards the nitrogen molecules. In case of a high concentration of molecular nitrogen, the nitrogen molecules can be intercalated more between the outer tube walls, so they are able to enhance the polarity of the outermost tube wall. The pyridinic and graphitic nitrogen are preferentially incorporated between the inner tube walls and thus cause only a slight  $\pi$ -electron density shift. So their influence on the polarity of the outermost tube wall is not sufficient enough.

Due to the various application possibilities of MWCNTs depending on their morphology and surface properties, the toxic potential of different MWCNT types was additionally investigated in this work. The toxicological investigations revealed that especially long MWCNTs with hydrophobic surfaces, similar to amosite asbestos, exhibit a high toxic potential.





# Inhaltsverzeichnis

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>I</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>IX</b>
<b>1     MOTIVATION .....</b>	<b>1</b>
<b>2     KOHLENSTOFFNANORÖHREN .....</b>	<b>3</b>
<b>3     EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG.....</b>	<b>12</b>
3.1     SYNTHESE VON KOHLENSTOFFNANORÖHREN.....	12
3.1.1     Präkursoren .....	12
3.1.3     Fe-Katalysatorpräkursor .....	14
3.1.4     Substrat .....	14
3.1.5     CVD-Methoden .....	14
3.2     CHARAKTERISIERUNG VON KOHLENSTOFFNANORÖHREN.....	16
3.2.1     Vereinzelung von MWCNTs.....	16
3.2.2     Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	17
3.2.3     Krümmungsgrad .....	17
3.2.4     Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	18
3.2.5     Kristallographische Untersuchung der Katalysatorpartikel .....	20
3.2.6     Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	21
3.2.7     Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	21
3.2.8     Kontaktwinkelmessungen .....	21
3.2.9     Dichte-Funktional Theorie (DFT).....	22
<b>4     ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>24</b>
4.1     EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER SYNTHESPARAMETER AUF DIE MORPHOLOGIE VON MWCNTs.....	24
4.1.1     Stickstoff-Dotierung.....	24
4.1.2     Temperatur .....	26
4.1.3     Weitere N-haltige Präkursoren.....	29
4.1.4     Katalysatorzusammensetzung .....	31
4.1.5     Weitere Einflussfaktoren auf die Morphologie von MWCNTs .....	35

4.1.6	MWCNT-Struktur .....	37
4.1.7	MWCNT-Wachstum in Abhängigkeit der C-/N-/Fe-haltigen Präkursoren.....	40
4.1.7.1	MWCNT-Teppichhöhe .....	40
4.1.7.2	MWCNT-Länge .....	43
4.2	WACHSTUMSMECHANISMEN VON UNDOTIERTEN UND N-DOTIERTEN MWCNTs ....	46
4.3	OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN VERSCHIEDENER N-DOTIERTER MWCNTs.....	55
4.3.1	Oberflächenrauheit .....	55
4.3.2	Benetzungsverhalten .....	57
4.3.3	Oberflächenzusammensetzung .....	59
4.3.4	DFT-Kalkulation der Oberflächeneigenschaften verschiedener N-dotierter CNT-Modelle .....	66
4.4	TOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN UNDOTIERTEN UND N-DOTIERTEN MWCNTs.....	75
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>83</b>
	<b>ANHANG.....</b>	<b>88</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>97</b>
	<b>VERÖFFENTLICHUNGEN.....</b>	<b>111</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>114</b>
	<b>ERKLÄRUNG.....</b>	<b>118</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1:</b> Darstellung der $\pi$ -Orbitale (pz-Orbitale) von C=C-Bindungen in a) Graphen, b) CNT und c) C <sub>60</sub> -Fulleren. Mit zunehmender Krümmung der Graphenebene resultiert eine höhere Elektronendichte an der äußeren Graphenebene. In Anlehnung an [33].	4
<b>Abb. 2.2:</b> Darstellung einer Graphenebene, aus der je nach Aufrollrichtung <i>Ch</i> z.B. armchair- (leitend) und zick-zack-förmige (halbleitend) CNTs resultieren. In Anlehnung an [36].	4
<b>Abb. 2.3:</b> Modelle zur Beschreibung des CNT-Wachstums. a) Basiswachstum (base-growth), b) Spitzenwachstum (tip-growth). I: Abscheidung des Katalysatorpartikels auf dem Substrat, II: Zersetzung des C-haltigen Präkursors an der Katalysatoroberfläche und III: CNT-Wachstum. In Anlehnung an [44].	7
<b>Abb. 2.4:</b> Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Fall einer Diffusion des Kohlenstoffs durch den Katalysatorpartikel. Der Kohlenstoff kristallisiert an den niedrigeren Temperaturen sowie Konzentrationen in Form von Graphenlagen aus. In Anlehnung an [50].	8
<b>Abb. 2.5:</b> Dotierung eines Kohlenstoff-Gitters mit a) 3-wertigen Elementen (p-Dotierung) sowie b) 5-wertigen Elementen (n-Dotierung) und der dazugehörigen Bänderschemata (c).	9
<b>Abb. 2.6:</b> Bindungszustände von Stickstoff im Kohlenstoff-Gitter. a) pyridinisch, b) pyrrolisch, c) graphitisch und d) azepinisch gebundener Stickstoff. In Anlehnung an [57].	10
<b>Abb. 3.1:</b> Strukturformeln von C-, N- und Fe-haltigen Präkursoren für die Synthese von undotierten sowie N-dotierten MWCNTs.	12
<b>Abb. 3.2:</b> Ferrocen als Fe-Katalysatorpräkursor in einem Glasschiffchen	14
<b>Abb. 3.3:</b> Schematischer Aufbau der Sublimations-basierten CVD-Methode für die Synthese von MWCNTs mit maßgeschneiderten Morphologien. Ferrocen und der jeweilige C-/N-haltige Präkursor liegen getrennt voneinander vor. Unmittelbar vor Beginn der MWCNT-Synthese wird der Fe-Katalysatorpräkursor Ferrocen in einem separaten Ofen sublimiert.	15
<b>Abb. 3.4:</b> Schematischer Aufbau der Aerosol-gestützten CVD-Methode für die Synthese von MWCNTs unterschiedlicher Morphologien und Ausbeute. Ferrocen wird in dem jeweiligen C-/N-haltigen Präkursor gemischt. Für die MWCNT-Synthese wird aus der Präkursormischung ein Aerosol gebildet.	16

<b>Abb. 3.5:</b> Darstellung des Krümmungsgrades als Verhältnis der End-zu-End-Länge einer MWCNT zur MWCNT-Konturlänge.....	18
<b>Abb. 3.6:</b> Gitterparameterbestimmung anhand einer FFT-Aufnahme. Es wird dazu der Abstand eines Reflexes zum {000}-Reflex gemessen. ....	20
<b>Abb. 3.7:</b> Funktionsweise einer Kontaktwinkelmessung mit Bestimmung des a) Fortschreit- und b) Rückzugwinkels an einem Flüssigkeitstropfen. ....	22
<b>Abb. 4.1:</b> REM-Aufnahmen (20 kx) von MWCNT-Teppichen auf SiO <sub>2</sub> -Substraten, synthetisiert mit a) Toluol (undotiert) und b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%, N-dotiert) bei 760 °C. ....	24
<b>Abb. 4.2:</b> Vereinzelte MWCNTs nach US-Dispergierung (30% Amplitude, 5min). Synthetisiert mit a) Toluol (undotiert) und b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%, N-dotiert) bei 760 °C.....	25
<b>Abb. 4.3:</b> REM-Aufnahmen (20 kx) von MWCNT-Teppichen auf SiO <sub>2</sub> -Substraten zeigen den Einfluss der Menge an Pyrazin in Toluol auf deren Ausrichtung. Synthetisiert mit a) 15 Ma.-%, b) 30 Ma.-% und c) 45 Ma.-% Pyrazin in Toluol bei 760 °C. ....	25
<b>Abb. 4.4:</b> REM-Aufnahmen (20 kx) von N-dotierten MWCNT-Teppichen auf SiO <sub>2</sub> -Substraten zeigen den Einfluss der Synthesetemperatur auf die MWCNT-Ausrichtung im Teppich. MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei a) 740 °C, b) 750 °C, c) 760 °C und d) 770 °C.....	27
<b>Abb. 4.5:</b> Vereinzelte MWCNTs nach US-Dispergierung (30 % Amplitude, 5 min). MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei a) 740 °C, b) 750 °C und c) 760 °C.....	27
<b>Abb. 4.6:</b> REM-Aufnahmen von MWCNTs synthetisiert mit Toluol bei 750 °C. a) abgeschieden auf einem SiO <sub>2</sub> -Substrat und b) vereinzelt nach US-Dispergierung (30 % Amplitude, 5 min). ....	29
<b>Abb. 4.7:</b> N-dotierte MWCNTs auf SiO <sub>2</sub> -Substraten (a-c) und vereinzelt nach US-Dispergierung (d-f) synthetisiert mit a), d) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b), e) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c), f) Acetonitril bei 750 °C.....	30
<b>Abb. 4.8:</b> TEM-Aufnahmen von N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol, b) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), c) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und d) Acetonitril sowie deren Elektronenbeugungsmuster e)-h) mit den Hauptzonenachsen [131], [011], [011] sowie [114] parallel zum Elektronenstrahl; Hauptreflexe sind orange, Doppelbeugungsreflexe sind blau und der Nullstrahl ist rot markiert. ....	32



<b>Abb. 4.9:</b> XRD Diffraktogramme von undotierten und verschiedenen N-dotierten MWCNTs synthetisiert bei 750 °C sowie von $\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe [71] und $\text{Fe}_3\text{C}$ als Referenzen. ....	33
<b>Abb. 4.10:</b> Sphärisch geformter Katalysatorpartikel innerhalb einer undotierten MWCNT, synthetisiert mit Toluol bei 750 °C.....	34
<b>Abb. 4.11:</b> Konisch geformter Katalysatorpartikel innerhalb einer N-dotierten MWCNT, synthetisiert mit Acetonitril bei 750 °C. ....	34
<b>Abb. 4.12:</b> Vergleich zweier CVD-Methoden (Sublimations- und Aerosol-unterstützte CVD) hinsichtlich des Krümmungsgrades von verschiedenen N-dotierten MWCNTs in Abhängigkeit ihrer Außendurchmesser.....	36
<b>Abb. 4.13:</b> Arten von MWCNT-Strukturen.....	38
<b>Abb. 4.14:</b> HRTEM-Aufnahmen von MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol, b) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), c) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und d) Acetonitril bei 750 °C zur Untersuchung ihrer Struktur a), c)-d) tubular und b) bamboo-artig. ...	39
<b>Abb. 4.15:</b> TEM-Aufnahmen zur Untersuchung der Struktur bei N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C. MWCNTs kleinerer Außendurchmesser weisen eher bamboo-artige Strukturen auf (gekennzeichnet durch schwarze Pfeile). ....	40
<b>Abb. 4.16:</b> Verschiedene Effekte während der Vereinzelung von CNTs mittels US-Dispergierung. ....	44
<b>Abb. 4.17:</b> TEM-Aufnahmen von Bruchstellen (gekennzeichnet durch schwarze Pfeile) an N-dotierten MWCNTs, synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C aufgrund von US-Dispergierung. ....	44
<b>Abb. 4.18:</b> a) HRTEM-Aufnahme einer undotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol bei 750 °C mit einem $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [123]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (b-d) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) zu unterschiedlichen Facetten des $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels, bedingt durch die gekrümmte Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet. ....	47
<b>Abb. 4.19:</b> a)-c) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [010]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (d-f) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) zu unterschiedlichen Facetten des $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels, bedingt durch die	

Partikelmorphologie (gekrümmte und ebene Oberflächen). Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet. ....	49
<b>Abb. 4.20:</b> a)-b) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (c-f) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) nahezu zur selben (002)-Facette des Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikels. Geringe Schwankungen der C-Reflexe resultieren aus einer nicht perfekt homogenen Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet. ....	50
<b>Abb. 4.21:</b> a)-b) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Acetonitril bei 750 °C mit einem Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (c-d) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) nahezu zur selben (220)-Facette des Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikels. Geringe Schwankungen der C-Reflexe resultieren aus einer nicht perfekt homogenen Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet. ....	51
<b>Abb. 4.22:</b> a) HRTEM-Aufnahme einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. b)-d) FFT-Aufnahmen zur Bestimmung der Gitterparameter (Beispiel: d <sub>001</sub> [1/nm]). ....	53
<b>Abb. 4.23:</b> Gitterparametermessung in (001)-Richtung anhand eines Fe <sub>3</sub> C-Katalysatorpartikels mittels FFT-Aufnahmen in Abb.4.22. ....	53
<b>Abb. 4.24:</b> a)-c) REM-Aufnahmen von N-dotierten MWCNT-Teppichen synthetisiert mit Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und Acetonitril (von links nach rechts) bei 760 °C und d)-f) dazugehörige TEM-Aufnahmen einzelner N-dotierter MWCNTs. ....	56
<b>Abb. 4.25:</b> Dynamische Kontaktwinkelmessung. Bildaufnahmen von Wassertropfen, welche auf unterschiedliche N-dotierte MWCNT-Teppiche aufgesetzt wurden (a, c, e) und dazugehörige Daten der Fortschritt- und Rückzugswinkel (b, d, f). Von oben nach unten: Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%), Acetonitril. ....	58
<b>Abb. 4.26:</b> Hochaufgelöste XPS-Spektren in C1s-Regionen verschiedener N-dotierter MWCNTs, synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 760°C, gefittet mit Gauss/Lorentz Funktion. ....	61

- Abb. 4.27:** Hochaufgelöste XPS-Spektren in N1s-Regionen verschiedener N-dotierter MWCNTs, synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 760°C, gefittet mit Gauss/Lorentz Funktion. .... 62
- Abb. 4.28:** Hochaufgelöste XPS-Spektren in O1s- und N1s-Regionen N-dotierter MWCNT-Teppiche, synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und Acetonitril bei 760°C (max. 1 h an Luft). ..... 63
- Abb. 4.29:** HRTEM-Aufnahmen (300 keV, Titan<sup>3</sup> 80-300, FEI) verschiedener N-dotierter MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 750 °C. .... 66
- Abb. 4.30:** Isooberfläche von Ladungsdichten eines TWCNT-Modells (5,0)@(14,0)@(23,0) dotiert mit N<sub>2</sub>, interkaliert zwischen a) den inneren und b) äußeren CNT-Wänden (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen). ..... 67
- Abb. 4.31:** TWCNT-Modelle (5,0)@(14,0)@(23,0) undotiert (C-Atome in grau) sowie dotiert mit unterschiedlichen N-Bindungen (molekular, pyridinisch, graphitisch) und – Konzentrationen (hellblau: 3,0 at.-% N, dunkelblau: 4,5 at.-% N)..... 69
- Abb. 4.32:** Isooberfläche von Gesamtladungsdichten eines TWCNT-Modells (5,0)@(14,0)@(23,0), a) undotiert; b-d) N-dotiert (3.0 at.-% N): b – N<sub>2</sub>, c – pyridinisch gebundener N, d – graphitisch gebundener N; e-g) Ladungsdichten nach Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen). ..... 70
- Abb. 4.33:** Wassermolekül in Oberflächennähe (~3,3 Å) unterschiedlicher TWCNT-Modelle (5,0)@(14,0)@(23,0) a) undotiert (C-Atome in grau), b-d) N-dotiert in Abhängigkeit der N-Bindung (molekular, pyridinisch, graphitisch) und –Konzentration (hellblau: 3,0 at.-% N, dunkelblau: 4,5 at.-% N)..... 71
- Abb. 4.34:** Wassermolekül in Oberflächennähe (~3,3 Å) des TWCNT-Modells (5,0)@(14,0)@(23,0). a) Isooberfläche der Gesamtladungsdichte des Systems TWCNT-Modell/Wasser (undotiert), b-g) Isooberflächen nach Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells von den Gesamtladungsdichten der N-dotierten TWCNT-Modelle (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen); b-d) Isooberfläche der Gesamtladungsdichten der Systeme TWCNT-Modell/Wasser (N-dotiert, 3,0 at.-% N), e-g) Isooberfläche der Gesamtladungsdichten der Systeme TWCNT-Modell/Wasser

(N-dotiert, 4,5 at.-% N); b, e: N <sub>2</sub> ; c, f: pyridinisch gebundener N; d, g: graphitisch gebundener N.....	72
<b>Abb. 4.35:</b> MWCNTs synthetisiert mit Cyclohexan bei 800°C mittels einer AACVD-Methode (fahrbarer Ofen: 5 mm/min). a) REM- (10 keV) und b) TEM-Aufnahme (200 keV). ....	75
<b>Abb. 4.36:</b> Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von LP9-Zellen, welche mit 5 µg/cm <sup>2</sup> verschiedenen MWCNTs und Referenzmaterialien für 20 h behandelt wurden. a) Kulturmedium, b) Cyclohexan-MWCNTs, c) Pyrazin-MWCNTs, d) Amosit Asbest und e) gemahlene MWCNTs. ....	77
<b>Abb. 4.37:</b> LDH-Aktivitätstest in vitro. Behandlung von LP9-Zellen mit 5 µg/cm <sup>2</sup> verschiedenen MWCNTs und Referenzmaterialien für 24 h. Eine erhöhte LDH-Freisetzung kennzeichnet eine höhere Zytotoxizität. ....	78
<b>Abb. 4.38:</b> LDH-Aktivitätstest in vivo (intratracheale Instillation) nach Lungenspülung. Instillationstests mit 28 und 90 Tagen (jeweils 1 Mal/Woche) sowie verschiedenen Faserkonzentrationen (28 d: 24•10 <sup>6</sup> , 100•10 <sup>6</sup> und 600•10 <sup>6</sup> MWCNTs und 7,2•10 <sup>6</sup> Asbestfasern sowie 90 d: 78•10 <sup>6</sup> , 390•10 <sup>6</sup> und 1950•10 <sup>6</sup> MWCNTs und 23,4•10 <sup>6</sup> Asbestfasern (pro Tier)). Die Sterne kennzeichnen ein besonders hohes toxisches Potential.....	82

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 3.1:</b> Verwendete C-, Fe- und N-haltige Präkursoren und deren Reinheit. ....	13
<b>Tab. 3.2:</b> Zusammensetzung verschiedener C-/N-haltiger Präkursormischungen bezogen auf ein Gesamtvolumen $V_{\text{Ges}}$ von 10 ml. ....	13
<b>Tab. 4.1:</b> Abhängigkeit der N-Konzentration im MWCNT-Typ von der Pyrazin-Konzentration. ....	26
<b>Tab. 4.2:</b> Einfluss der Synthesetemperatur und der N-Konzentration auf den Krümmungsgrad der MWCNTs. ....	28
<b>Tab. 4.3:</b> N-Konzentration und Krümmungsgrad verschiedener N-dotierter MWCNTs (30 Ma.-% Benzylamin, 30 Ma.-% Pyrazin in Toluol; Acetonitril), synthetisiert bei 750 °C. ....	31
<b>Tab. 4.4:</b> Vergleich von undotierten (Toluol) und verschiedenen N-dotierten MWCNTs (30 Ma.-% Benzylamin, 30 Ma.-% Pyrazin in Toluol; Acetonitril), synthetisiert bei 750 °C, hinsichtlich ihrer Dimensionen in Abhängigkeit der Sublimationsrate an Ferrocen sowie dessen Löslichkeit im C-/N-haltigen Präkursor. ....	35
<b>Tab. 4.5:</b> MWCNT-Teppichhöhe und –Länge von undotierten und N-dotierten MWCNTs synthetisiert bei 750 °C sowie der Verbrauch der jeweiligen Präkursoren. ....	40
<b>Tab. 4.6:</b> Unterschiedliche N-dotierte MWCNT-Teppichhöhen und deren Oberflächenrauheiten ( $R_{\text{mqr}}$ – mittlere quadratische Rauheit; $R_a$ – arithmetische Mittelabweichung des Rauheitsprofils). ....	56
<b>Tab. 4.7:</b> Zusammenhang zwischen Innendurchmesser sowie Wandstärke von unterschiedlichen N-dotierten MWCNTs. ....	57
<b>Tab. 4.8:</b> N- und O-Konzentrationen in unterschiedlichen Präkursoren und dazugehörigem N-dotierten MWCNT-Typ. ....	59
<b>Tab. 4.9:</b> Konstitution, Konfiguration von C-Bindungen und deren prozentualen Anteile analysiert anhand der C1s-Spektren verschiedener N-dotierter MWCNTs. ....	63
<b>Tab. 4.10:</b> N-Bindungen und deren Anteile analysiert anhand der N1s-Spektren verschiedener N-dotierter MWCNTs. ....	65
<b>Tab. 4.11:</b> Adsorptionsenergien eines Wassermoleküls in Oberflächennähe von undotierten und verschiedenen N-dotierten TWCNT-Modellen (5,0)@(14,0)@(23,0). ....	73

<b>Tab. 4.12:</b> Charakteristische Eigenschaften unterschiedlicher MWCNT-Typen sowie Referenzmaterialien für toxikologische Untersuchungen.....	76
--	----

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
$\alpha$ -Fe	Alpha-Eisen (raumzentriert)
B.E.	Bindungsenergie [eV]
c	Konzentration [Ma.-%]
CNTs	Carbon Nanotubes (Kohlenstoffnanoröhren)
C <sub>s</sub>	Koeffizient der sphärischen Aberration
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
d	Gitterparameterabstand [1/nm]
d*	Gitterparameterabstand 1/d [nm]
DFT	Dichte-Funktional Theorie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie)
EzEL	End-zu-End MWCNT-Länge [ $\mu$ m]
FFT	Fast-Fouriertransformierte
$\gamma$ -Fe	Gamma-Eisen (flächenzentriert)
HRTEM	High-resolution (hochaufgelöste) Transmissionselektronenmikroskopie
K	Krümmungsgrad [%]
K <sub>L</sub>	Konturlänge MWCNT [ $\mu$ m]
MWCNTs	Multi-Walled Carbon Nanotubes (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren)
REM	Rasterelektronenmikroskopie

STEM	Scanning (Raster)-Transmissionselektronenmikroskopie
SWCNTs	Single-Walled Carbon Nanotubes (einwandige Kohlenstoffnanoröhren)
T	Temperatur [°C]
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TWCNTs	Three-Walled Carbon Nanotubes (dreiwandige Kohlenstoffnanoröhren)
US	Ultraschall
VASP	Vienna ab initio simulation package (DFT-Programm)
VESTA	Visualization for Electronic and Structure Analysis (Modellierungsprogramm)
vls	vapor-liquid-solid
vss	vapor-solid-solid
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
(hkl)	Flächensymbol (hkl: Millersche Indizes einer Fläche)
[uvw]	Kantensymbol (uvw: Indizes einer Geraden/Zonenachse)







## 1 Motivation

Aufgrund ihrer besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) in verschiedensten Modifikationen für eine Vielzahl innovativer Prozesse und Produkte interessant [1–3]. Allerdings zeigten bisherige Untersuchungen, dass CNTs, ähnlich wie Asbest ein fasertypisches Toxizitätspotential aufweisen [4–6]. CNTs haben daher nicht nur eine sehr große wirtschaftliche, sondern auch eine medizinische Bedeutung. Besonders bei ihrer Herstellung sowie Ver- und Bearbeitung kommt der Mensch mit ihnen in Kontakt mit der Gefahr, diese auch inhalativ aufzunehmen. Dabei ist eine inhalative Aufnahme von CNTs besonders kritisch, gerade wenn diese vereinzelt in hoher Konzentration vorliegen [6]. Bisher konnte in Tierexperimenten an Ratten und Mäusen in Kurzzeitinhalationstests mit verschiedenen mehrwandigen CNT (MWCNT)-Typen Entzündungsreaktionen, Fibrosen bis hin zur Bildung von Karzinomen in der Lunge nachgewiesen werden [7–10]. Jedoch fehlen systematische toxikologische Untersuchungen an MWCNTs mit unterschiedlichen Morphologien (gerade, gekrümmt) und Oberflächeneigenschaften (hydrophil, hydrophob) sowie Längen und Durchmessern.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von gerade und gekrümmt gewachsenen MWCNTs mit unterschiedlichen Längen, Durchmessern und Oberflächeneigenschaften für toxikologische Untersuchungen (*in vitro*, *in vivo*). Die toxikologischen Untersuchungen werden vom Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM) durchgeführt. Da MWCNTs häufig eine gekrümmte Morphologie aufweisen, werden in der vorliegenden Arbeit zunächst die Parameter, welche für die Synthese von gerade gewachsenen MWCNTs mittels der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) notwendig sind, untersucht. Dazu zählen u.a. die Synthesetemperatur, N-Konzentration sowie die Morphologie und Zusammensetzung der Katalysatorpartikel. Die Synthese von gerade gewachsenen MWCNTs mittels der CVD-Methode stellt bis heute eine Herausforderung dar, da sich der katalytische Wachstumsprozess nicht exakt kontrollieren lässt. Daran anschließend soll mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) geklärt werden, wie sich die Wachstumsmechanismen der undotierten und N-dotierten MWCNTs voneinander unterscheiden. Die Untersuchungen an der Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT sollen Aufschluss darüber geben, ob sich beide

MWCNT-Typen (undotiert und N-dotiert) an bevorzugten Katalysator-Facetten abscheiden und inwiefern sich diese Facetten voneinander unterscheiden. Bisher gibt es nur wenige Arbeiten, die die Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT untersuchen [11–13]. Durch eine Dotierung wird eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften erwartet. Fundierte Kenntnisse über die Oberflächeneigenschaften von CNTs sind notwendig, da diese bei vielen industriellen sowie auch medizinischen Anwendungen in unterschiedlichen Materialien möglichst vereinzelt vorliegen sollten. Undotierte MWCNTs weisen für gewöhnlich hydrophobe Oberflächen auf [14]. Mittels N-Dotierung würde dagegen die Polarität der CNT-Oberfläche erhöht werden. In der Literatur wurden bereits die Oberflächeneigenschaften einiger weniger N-dotierter MWCNTs, welche beispielsweise mit Acetonitril oder Benzylamin synthetisiert wurden, untersucht [14–16]. Dabei konnte bisher gezeigt werden, dass zumindest Acetonitril-MWCNTs hydrophile Oberflächen aufweisen und in wässrigen Lösungsmitteln dispergiert werden können [14]. Mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen soll daher geklärt werden, ob eine N-Dotierung in jedem Fall eine polare CNT-Oberfläche begünstigt. Es wird außerdem untersucht, ab welcher N-Konzentration die Oberfläche einer CNT von hydrophob zu hydrophil wechselt. Unterstützend sollen DFT-Berechnungen durchgeführt werden, welche den Einfluss der N-Konzentration sowie verschiedener N-Bindungszustände innerhalb eines CNT-Modells auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände eindeutig klären können.

Abschließend wird das toxische Potential von ausgewählten MWCNTs in Abhängigkeit von ihrer Morphologie, Länge, Durchmesser sowie Oberflächeneigenschaften mittels *in vitro* und *in vivo* Untersuchungen untersucht und mit dem von Asbest verglichen.

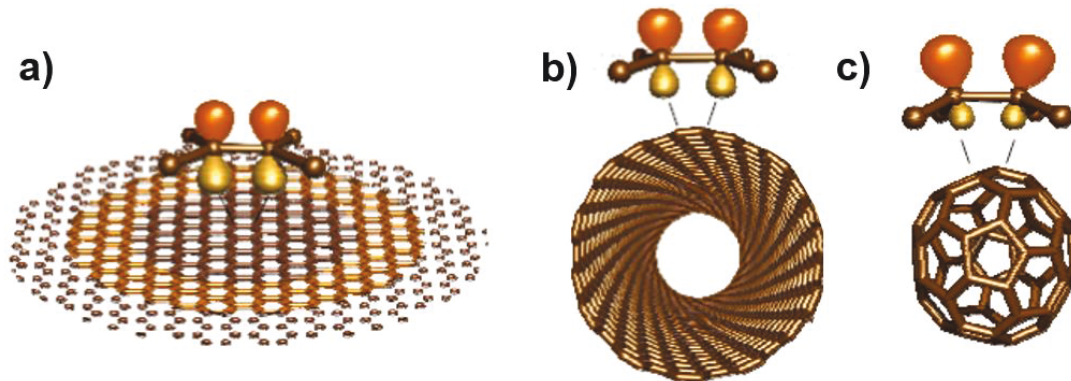
## 2 Kohlenstoffnanoröhren

### 2.1 Definition und Eigenschaften

Im alltäglichen Leben ist er ein ständiger Begleiter – der Bleistift, bestehend aus Graphit, welcher wiederum aus mehreren übereinander gelagerten Graphenschichten zusammengesetzt ist. Die Betrachtung von Graphit in seiner nanoskaligen Form erzeugt ein weitaus größeres Interesse, da sich sämtliche physikalische Eigenschaften dieses Bulk-Materials bei dessen Übergang in den submikroskopischen Bereich verändern [17–21]. Allgemein besitzen nanoskalige Materialien eine deutlich höhere Reaktivität als Bulk-Materialien, welche meist aus dem gesteigerten Oberfläche/Volumen-Verhältnis resultiert [22]. Zusätzlich zu Graphit oder Graphen existieren noch weitere Allotrope des Kohlenstoffs, wie z.B. Diamant, Fullerene sowie Kohlenstoffnanoröhren. Das zuletzt genannte C-Allotrop erweckte, ähnlich wie Graphit und Graphen, ein großes wissenschaftliches sowie auch industrielles Interesse. CNTs besitzen herausragende mechanische sowie elektrische Eigenschaften, d.h. sie weisen eine höhere mechanische Festigkeit als Stahl auf und besitzen mitunter, im Vergleich zu Kupfer, eine höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund der hohen Stabilität sowie des geringen Gewichts der CNTs, insbesondere in Form von Fasern, träumte die NASA bereits von einem möglichen Weltraumfahrtstuhl [23]. CNTs können ebenso zur Verstärkung von Beton beitragen [3, 24]. Eine Zeit lang galt Iijima als Entdecker der CNTs im Jahr 1991 [25]. Jedoch war es vielmehr eine Wiederentdeckung der CNTs, da diese bereits nachweislich vorher beschrieben, aber durch verbesserte Transmissionselektronenmikroskopie erst zweifelsfrei 1991 entdeckt wurden [26–29].

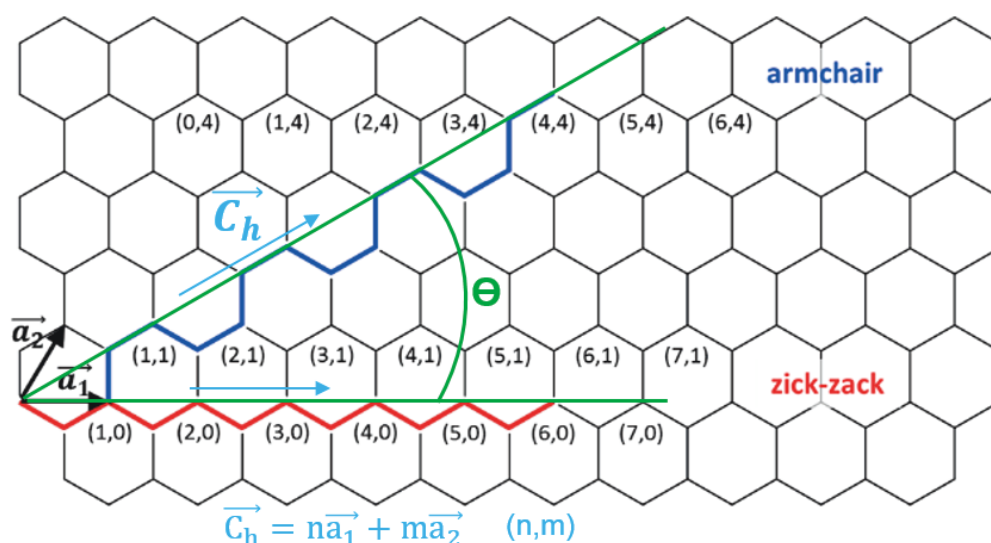
CNTs können als aufgerollte Graphenlagen verstanden werden, in deren hexagonaler Struktur der Kohlenstoff  $sp^2$ -hybridisiert vorliegt. Dabei unterscheidet man zwischen einwandigen (single-walled) und mehrwandigen (multi-walled) Röhren (SWCNTs und MWCNTs) [30–33]. Bei MWCNTs sind mehrere Graphenlagen konzentrisch aufgerollt, deren Abstand zueinander ca. 0,34 nm beträgt [34, 35]. Ähnlich wie Graphen, weisen die CNT-Wände ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem auf, welches die elektronischen Eigenschaften bestimmt. Aufgrund der gekrümmten Graphenoberfläche, besitzt die äußere Röhrenoberfläche eine

höhere Elektronendichte als die innere (Abb. 2.1, b), was ihr eine höhere Affinität gegenüber Funktionalisierungen verleiht [33].



**Abb. 2.1:** Darstellung der  $\pi$ -Orbitale (pz-Orbitale) von C=C-Bindungen in a) Graphen, b) CNT und c) C<sub>60</sub>-Fulleren. Mit zunehmender Krümmung der Graphenebene resultiert eine höhere Elektronendichte an der äußeren Graphenebene. In Anlehnung an [33].

Die Aufrollrichtung der Graphenlagen bestimmt den grundsätzlichen elektrischen Charakter der CNTs. Dabei hängt die Aufrollrichtung vom Chiralitätsvektor  $\vec{C}_h$  bzw. Aufrollwinkel  $\Theta$  ab, wie in Abb. 2.2 dargestellt. Nimmt  $\Theta$  einen Wert von  $0^\circ$  bzw.  $30^\circ$  an, resultieren daraus sogenannte zick-zack- bzw. armchair-förmige CNT-Strukturen und weisen damit leitende oder halbleitende Eigenschaften auf. Grundsätzlich lassen sich diese Formen der CNT-Struktur vollständig mittels des Chiralitätsvektors beschreiben, welcher mit den Indizes (n,m) sowie den betragsmäßig gleich großen Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  definiert wird [31, 32].



**Abb. 2.2:** Darstellung einer Graphenebene, aus der je nach Aufrollrichtung  $\vec{C}_h$  z.B. armchair- (leitend) und zick-zack-förmige (halbleitend) CNTs resultieren. In Anlehnung an [36].

Da bei MWCNTs die einzelnen Röhren unterschiedliche Chiralitäten aufweisen können, werden sie mit der Bezeichnung  $(n,m)_x @ (n,m)_{x+1} @ (n,m)_{x+2} @ \dots$  dargestellt. „x“ bezeichnet dabei die x-te Röhre.

## 2.2 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Für die Herstellung von CNTs haben sich im Wesentlichen drei Methoden durchgesetzt – die Lichtbogenentladung, Laserablation sowie die chemische Gasphasenabscheidung. Bei der Lichtbogenentladung werden zwei Graphitelektroden verwendet, welche sich in einem geringen Abstand zueinander befinden. Unter Inertgas-Bedingungen wird zwischen den beiden Elektroden eine Spannung (20-30 V) angelegt, welche zur Zündung des Lichtbogens führt. Aufgrund des hohen Stromes (ca. 100 A) zersetzt sich die Anode und es entstehen CNTs, welche sich an der gekühlten Kathode abscheiden [31]. Während der Lichtbogenentladung entstehen hohe Temperaturen zwischen 2000 °C und 3000 °C. Bei der Laserablation verdampft ein Graphitsubstrat oberflächlich, während es unter Inertgas-Bedingungen mit einem fokussierten Laserstrahl beschossen wird. Bei diesem Prozess entstehen Temperaturen bis zu 1200 °C. Gegenüber der Graphitoberfläche befindet sich ein Kühlfinger, an dem sich die gebildeten CNTs abscheiden [31]. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung kommen flüssige oder gasförmige kohlenstoffhaltige Präkursoren zum Einsatz, die sich unter Inertgas-Bedingungen bei Temperaturen von 600 °C – 1000 °C an der Oberfläche von metallischen Katalysatorpartikeln zersetzen [31]. Im Gegensatz zu den ersten beiden Methoden handelt es sich hierbei um einen rein katalytischen Prozess. Als Katalysatoren werden häufig Übergangsmetalle wie Eisen, Nickel, Kobalt und Molybdän verwendet. Darüber hinaus finden ebenso metallorganische Verbindungen, wie Ferrocen, Nickelocen und Cobaltocen als Katalysator-Präkursoren Anwendung, welche sich bei hohen Temperaturen zu den soeben genannten Metallpartikeln zersetzen. Aufgrund ihrer nicht vollbesetzten d-Orbitale sind Übergangsmetalle besonders dazu fähig, Kohlenstoff zu lösen. Dabei steigt die C-Löslichkeit mit der Anzahl unbesetzter d-Orbitale. Die Affinität der Metalle zum Kohlenstoff nimmt in der Nebengruppe des Periodensystems von rechts nach links zu und erlaubt die Bildung von metastabilen (z.B.  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{C}$ ) bis stabilen Carbiden (z.B.  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) [37–39]. Die Katalysatorpartikel scheiden sich im Fall der CVD-Methode entweder auf einem Substrat ab, noch bevor die CNT-Synthese beginnt, oder

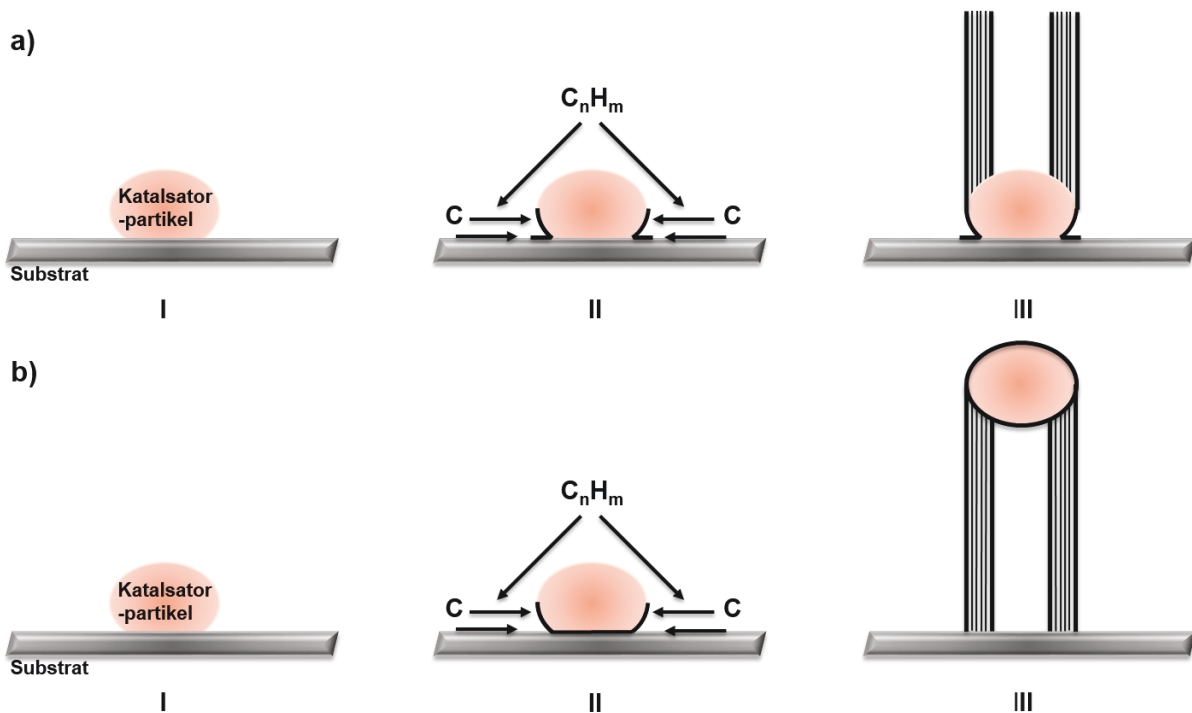
sie sind von Anfang an Bestandteil des Präkursors, indem sie in dem jeweiligen flüssigen Kohlenwasserstoff gelöst werden.

Unter all den unterschiedlichen Synthesemethoden ist die CVD-Methode die am häufigsten verwendete, aufgrund ihrer Skalierbarkeit, um größere Mengen an CNTs herzustellen. Allerdings kann dies die Qualität der CNTs beeinflussen, d.h. es kann ggf. amorpher Kohlenstoff koabgeschieden sowie eine defektreiche CNT-Struktur beobachtet werden. Ein Grund für diese geringere Qualität ist die deutlich geringere Synthesetemperatur im Vergleich zu den Temperaturen der anderen Methoden. Demzufolge können mit der Lichtbogenentladung sowie der Laserablation hochqualitative bzw. defektarme CNTs erhalten werden, jedoch in deutlich geringeren Mengen.

### 2.3 Wachstumsmechanismen von Kohlenstoffnanoröhren

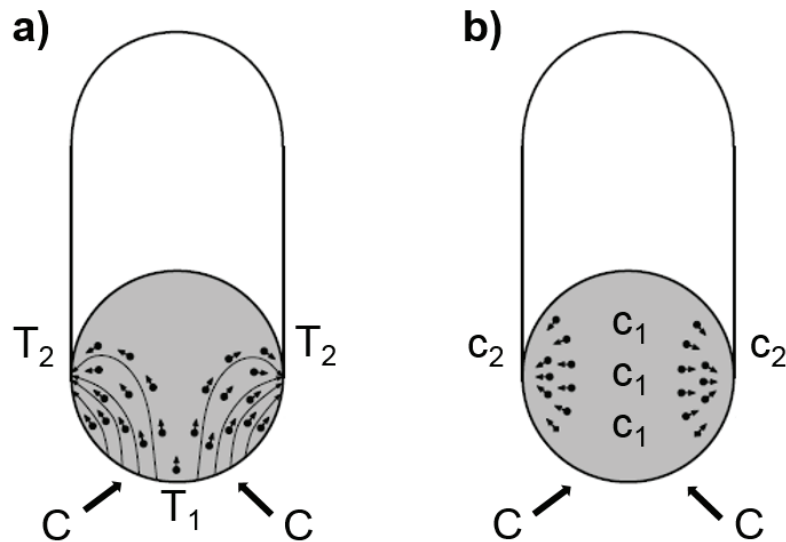
Um maßgeschneiderte CNTs herzustellen, sind fundierte Kenntnisse über die Wachstumsmechanismen der CNTs erforderlich. Beim Wachstum der CNTs unterscheidet man zwei grundlegende Mechanismen – der vapor-liquid-solid (vls)- sowie der vapor-solid-solid (vss)-Mechanismus [40–42]. Der vls-Mechanismus basiert auf dem Lösen von Elementen in flüssigen Metallpartikeln und beschreibt insbesondere das Wachstum von faserförmigen Strukturen. Erstmals erwähnt, wurde der Mechanismus 1964 von Wagner und Ellis, welche Silicium-Whisker durch thermische Zersetzung von  $\text{SiCl}_4$  an flüssigen Metallpartikeln herstellten [43]. Sie beschrieben das Kristallwachstum entlang einer Vorzugsorientierung, initiiert vom flüssigen Katalysatorpartikel. Baker et al. sowie Sinnott et al. wendeten diesen Mechanismus dann auf Kohlenstofffasern sowie –nanoröhren an [44–46]. Während des CNT-Wachstums befindet sich der Katalysatorpartikel entweder an der unteren oder oberen Spitze der CNT. Verbleibt der Katalysatorpartikel am Substrat, aufgrund einer ausreichend starken Wechselwirkung, findet das sogenannte Basiswachstum (*base-growth*) Anwendung. Wandert der Katalysatorpartikel an der CNT-Spitze während des Wachstumsprozesses mit, liegt das Spitzenwachstum (*tip-growth*) vor [44, 46, 47]. Die beiden Wachstumsmodelle sind in Abb. 2.3 dargestellt.





**Abb. 2.3:** Modelle zur Beschreibung des CNT-Wachstums. a) Basiswachstum (*base-growth*), b) Spitzenwachstum (*tip-growth*). I: Abscheidung des Katalysatorpartikels auf dem Substrat, II: Zersetzung des C-haltigen Präkursors an der Katalysatoroberfläche und III: CNT-Wachstum. In Anlehnung an [44].

Im bisher beschriebenen vls-Mechanismus diffundiert der Kohlenstoff nach der Zersetzung des Präkursors in den flüssigen Katalysatorpartikel (Bulkdiffusion), bis es zu einer Sättigung kommt. Durch lokale Übersättigungen scheidet sich daraufhin Kohlenstoff an der Oberfläche des Katalysatorpartikels als Graphenlagen ab. Die Diffusion von Kohlenstoff verhält sich indirekt proportional zu dessen Löslichkeit in dem Katalysatorpartikel. Beispielsweise ist die Löslichkeit von Kohlenstoff bei einer Temperatur von 723 °C in  $\gamma$ -Fe (0,8 Ma.-%) höher als in  $\alpha$ -Fe (0,02 Ma.-%), jedoch ist die Aktivierungsenergie für dessen Diffusion in  $\alpha$ -Fe (0,83 eV) niedriger als in  $\gamma$ -Fe (1,53-1,57 eV) [48, 49]. Des Weiteren wird die Kohlenstoffdiffusion durch einen Temperatur- und/oder Konzentrationsgradienten kontrolliert [45, 47, 50], wie in Abb. 2.4 dargestellt wird. Bei der Zersetzung des Präkursors an der Katalysatoroberfläche wird Wärme frei ( $T_1$ , exotherme Reaktion), welche wiederum zur Bildung eines kristallinen Kohlenstoffnetzwerkes benötigt wird ( $T_2$ , endotherme Reaktion). Solange dieser Temperaturgradient ( $T_1 > T_2$ ) zwischen der thermischen Präkursorzersetzung und der Bildung der Graphenlagen besteht, bleibt die Diffusion des Kohlenstoffs durch den Katalysatorpartikel aufrechterhalten.



**Abb. 2.4:** Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Fall einer Diffusion des Kohlenstoffs durch den Katalysatorpartikel. Der Kohlenstoff kristallisiert an den niedrigeren Temperaturen sowie Konzentrationen in Form von Graphenlagen aus. In Anlehnung an [50].

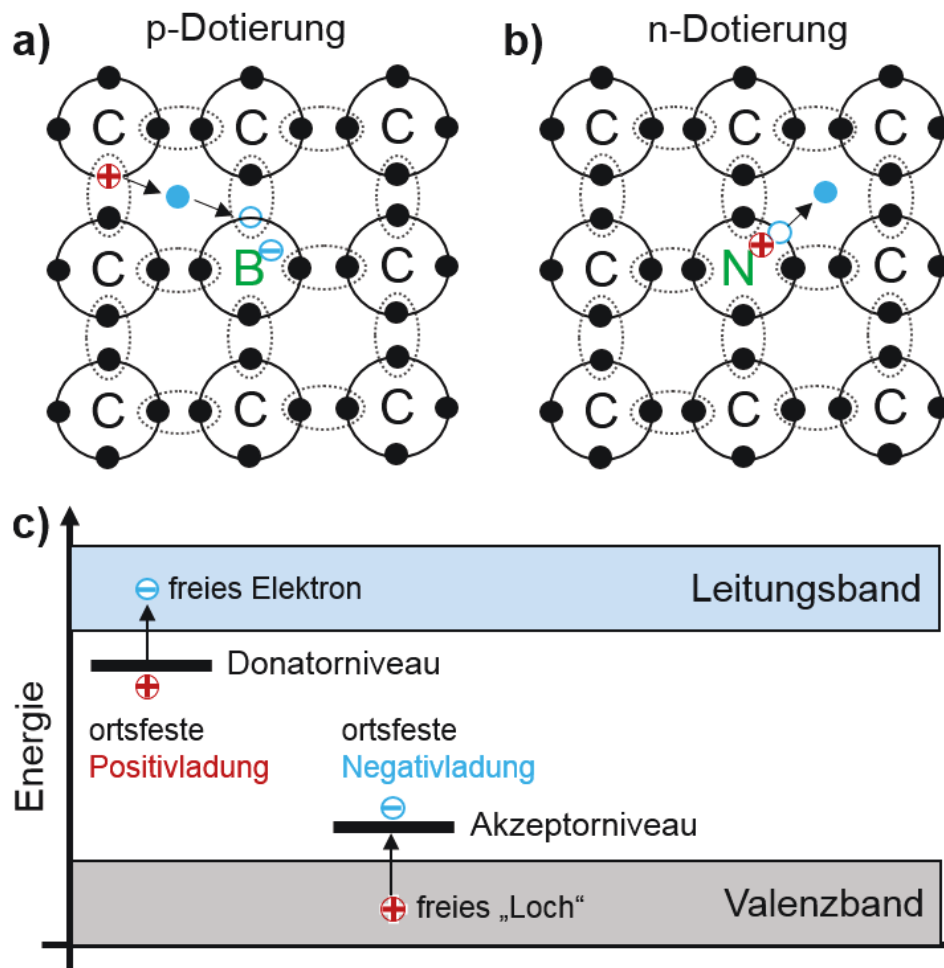
Der Konzentrationsgradient verhält sich ähnlich zum Temperaturgradienten. Innerhalb des Katalysatorpartikels herrscht, aufgrund der Bulkdiffusion des Kohlenstoffs, eine Konzentration  $c_1$ , welche in Richtung der Katalysatoroberfläche abnimmt ( $c_2$ ). Der Konzentrationsgradient trifft dabei eher auf Katalysatorpartikel mit sehr kleinen Durchmessern ( $\leq 1$  nm) zu, da der Temperaturgradient zu gering wäre.

Zusätzlich zu der bisher beschriebenen Bulkdiffusion, welche im vls-Mechanismus vorherrschend ist, existiert ebenso die Oberflächendiffusion. Die Oberflächendiffusion von Kohlenstoff erfolgt meist bei niedrigeren Synthesetemperaturen [51, 52]. Entscheidend dabei ist, dass der Katalysatorpartikel bereits vor der C-Abscheidung in einem festen Zustand vorliegt, wie dies im vss-Mechanismus der Fall ist [40–42]. Im Fall eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels ist eine Bulkdiffusion von Kohlenstoff eher unwahrscheinlich, da sich in dem Carbid bereits eine hohe Konzentration an Kohlenstoff befindet. Daher kann die C-Abscheidung an der Katalysatoroberfläche nur durch Oberflächendiffusion erfolgen.

## 2.4 Dotierung

Wie bereits erwähnt, besitzen CNTs herausragende elektrische Eigenschaften, welche durch ihre Chiralität bestimmt sowie durch das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem gekennzeichnet werden. Die elektrischen Eigenschaften lassen sich durch Dotierung

mittels Fremdatomen, wie beispielsweise Bor oder Stickstoff [53, 54], weiter modifizieren. Der Dotierprozess kann dabei *in situ* während der CNT-Synthese oder nachträglich durch Funktionalisierung erfolgen. Bei einer Dotierung des C-Gitters mit einem 3-wertigen Element wie Bor (p-Dotierung), fehlt ein Valenzelektron für die vierte kovalente Bindung zum Kohlenstoff (Abb. 2.5, a). Das Bor-Atom verhält sich wie ein Elektronenakzeptor und kann nun ein Valenzelektron von Kohlenstoff aufnehmen, wodurch es einfach negativ geladen wird. Daraus resultiert am C-Atom eine Elektronenfehlstelle, die auch als Defektelektron oder „Loch“ bezeichnet wird. An dem Bor-Atom entsteht also eine ortsfeste negative Ladung, der eine bewegliche positive Ladung am C-Atom gegenüber steht.

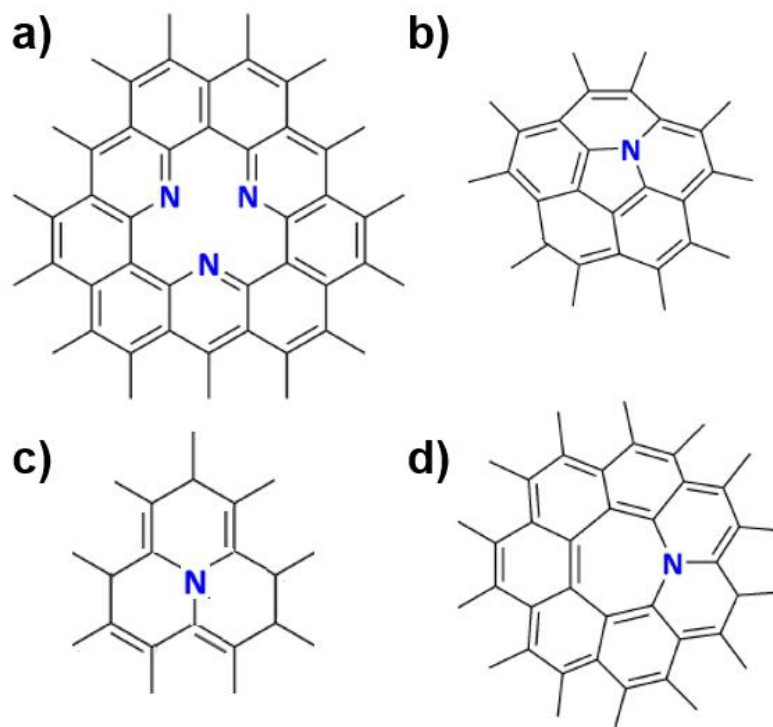


**Abb. 2.5:** Dotierung eines Kohlenstoff-Gitters mit a) 3-wertigen Elementen (p-Dotierung) sowie b) 5-wertigen Elementen (n-Dotierung) und der dazugehörigen Bänderschemata (c).

Die Beweglichkeit der positiven Ladungen begründet sich darin, dass diese stets durch ein Valenzelektron der benachbarten C-Atome ausgeglichen werden und die Elektronenfehlstelle so von C-Atom zu C-Atom weiterwandert. Da die

Elektronenfehlstelle ein Elektron aus dem Valenzband bereits mit geringer Energie aufnehmen kann, befindet sich das Akzeptorniveau in Nähe der Valenzbandkante (Abb. 2.5, c). Werden 5-wertige Elemente, wie Stickstoff im C-Gitter eingebaut (n-Dotierung), werden vier kovalente Bindungen zu Kohlenstoff aufgebaut (Abb. 2.5, b). Das fünfte Valenzelektron ist frei beweglich und erzeugt damit am N-Atom eine ortsfeste positive Ladung. Das N-Atom ist demnach ein sogenannter Elektronendonator. Die frei beweglichen Elektronen können bereits mit geringer Energie in das Leitungsband gehoben werden, sodass sich das Donatorniveau nahe der Leitungsbandkante befindet (Abb. 2.5, c). N-dotierte CNTs besitzen demzufolge immer elektrisch leitende Eigenschaften [55, 56].

Die Dotierung mit Stickstoff kann ebenso die CNT-Morphologie beeinflussen. Stickstoff kann mit Kohlenstoff unterschiedliche Bindungen eingehen und damit das hexagonale C-Gitter beeinflussen. In Abb. 2.6 sind unterschiedliche Bindungszustände von Stickstoff im C-Gitter dargestellt.



**Abb. 2.6:** Bindungszustände von Stickstoff im Kohlenstoff-Gitter. a) pyridinisch, b) pyrrolisch, c) graphitisch und d) azepinisch gebundener Stickstoff. In Anlehnung an [57].

Liegt der Stickstoff im C-Gitter pyridinisch gebunden vor, entstehen Fehlstellen in diesem hexagonalen Netzwerk. In dem Fall werden vielmehr die elektrischen

Eigenschaften durch das teilweise Fehlen der  $\pi$ -Elektronen beeinflusst. Bei einem pyrrolisch gebundenen Zustand kommt es zur Bildung von Pentagonen, welche Deformationen im hexagonalen C-Gitter verursachen. Die Existenz von Heptagonen resultiert aus einem azepinisch eingebauten Stickstoff [57]. Wird das C-Atom lediglich durch Stickstoff ersetzt, handelt es sich um graphitisch gebundenen Stickstoff, welcher jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die hexagonale Struktur ausübt. Demzufolge verursacht einzig und allein der Einbau von Penta- sowie Heptagonen Deformationen im hexagonalen C-Gitter. Aufgrund dieser Deformationen kommt es zu einer gekrümmten CNT-Morphologie.

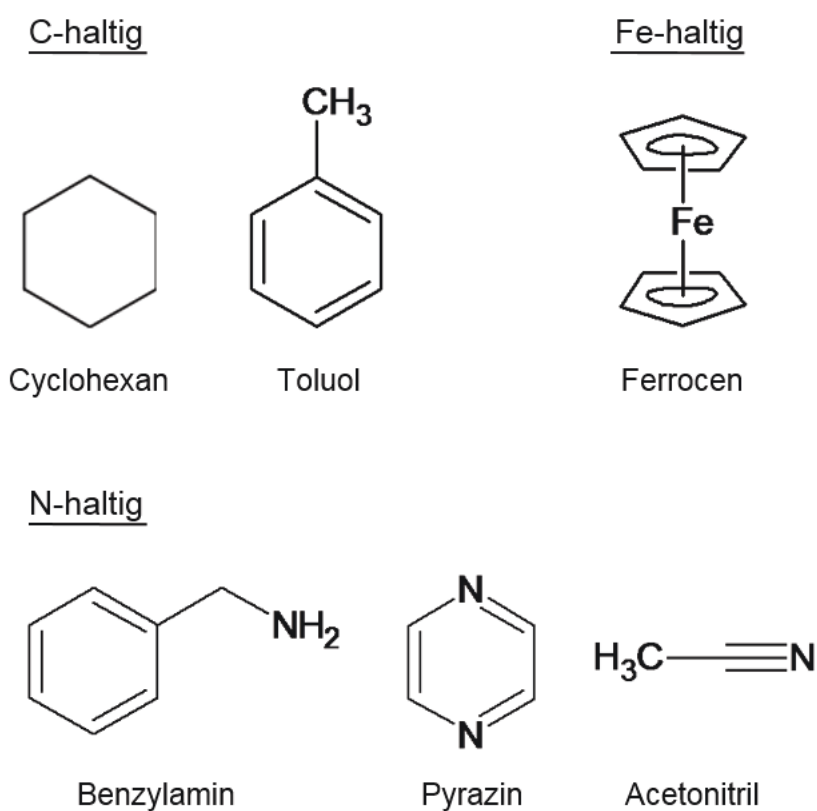
Jedoch lassen sich mit N-Dotierung ebenso gerade CNT-Morphologien herstellen. Diesen gegenteiligen Effekt konnten bisher nur Boncel et al. und Koziol et al. nachweisen. Sie stellten fest, dass sich in Gegenwart einer stickstoffhaltigen Verbindung, wie Ammoniak oder Pyrazin, ein fester kristalliner  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel bildet, auf dessen Oberfläche sich die CNT-Wände epitaktisch abscheiden [12, 57]. Allerdings unterscheiden sich die Kristallsysteme des Katalysatorpartikels und der CNT voneinander – orthorhombisch und hexagonal, sodass ein epitaktisches CNT-Wachstum eher unwahrscheinlich ist [58]. Aus diesem Grund untersuchten sie die Grenzfläche Katalysatorpartikel-CNT und interpretierten daraufhin mittels HRTEM-Aufnahmen eine dünne hexagonal, dichtgepackte Fe-Schicht, welche die epitaktische Abscheidung schließlich aus Symmetriegründen erlauben könnte. Da allerdings die Facetten vom  $\gamma$ -Fe tetraedrisch zueinander angeordnet sind, besteht wiederum keine Kompatibilität zur Symmetrieachse der CNT. In dem Fall soll die Orientierung des darunterliegenden  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Partikels dieselbe Orientierung der rekonstruierten  $\gamma$ -Fe-Schicht vorgeben [13]. Ihrer Meinung nach, soll also die Rekonstruktion einer solchen  $\gamma$ -Fe-Schicht auf der Oberfläche eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels in Gegenwart von Stickstoff die Voraussetzung für ein epitaktisches CNT-Wachstum darstellen.

### 3 Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

##### 3.1.1 Präkursoren

Für die Synthese von MWCNTs mit unterschiedlichen Morphologien und Ausbeuten wurden verschiedene C-/N-haltige Präkursoren sowie ein Fe-Katalysatorpräkursor gewählt, welche mitunter als reine Ausgangsmaterialien oder als Komponenten in einer Mischung Anwendung fanden. Deren Strukturformeln sind in der folgenden Abb. 3.1 dargestellt.



**Abb. 3.1:** Strukturformeln von C-, N- und Fe-haltigen Präkursoren für die Synthese von undotierten sowie N-dotierten MWCNTs.

In Tab. 3.1 sind die C-, Fe- und N-haltigen Präkursoren mit ihrer Reinheit dargestellt.

**Tab. 3.1:** Verwendete C-, Fe- und N-haltige Präkursoren und deren Reinheit.

<i>Präkursor</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Cyclohexan	>99,5 %	Merck / Deutschland
Toluol	100 %	Merck / Deutschland
Ferrocen	>99%	Alfa Aesar / USA
Benzylamin	>99%	Merck / Deutschland
Pyrazin	>99%	Merck / Deutschland
Acetonitril	>99,5 %	Merck / Deutschland

### 3.1.2 C-/N-haltige Präkursormischungen

Da Pyrazin als kristalliner Feststoff vorliegt, muss es für die MWCNT-Synthese in Lösung gebracht werden. Als Lösungsmittel eignete sich dabei insbesondere Toluol. Um den N-Gehalt in der Mischung mit Toluol zu variieren, wurden verschiedene Massenkonzentrationen des Pyrazins gewählt. Die Mischung von Benzylamin und Toluol begründete sich darin, dass bei Einsatz ausschließlich von Benzylamin im interessierten Temperaturbereich sehr geringe Ausbeuten an MWCNTs erreicht und somit nur sehr kleine MWCNT-Teppichhöhen ( $< 5 \mu\text{m}$ ) beobachtet wurden. Die Zusammensetzung der Präkursormischungen, Toluol/Pyrazin sowie Toluol/Benzylamin, sind in Tab. 3.2 dargestellt.

**Tab. 3.2:** Zusammensetzung verschiedener C-/N-haltiger Präkursormischungen bezogen auf ein Gesamtvolumen  $V_{\text{Ges}}$  von 10 ml.

<i>Präkursormischung</i>	<i>Massenanteil Präkursor [Ma.-%]</i>	<i>Masse an Pyrazin / Benzylamin [g] bei <math>V_{\text{Ges}} = 10 \text{ ml}</math></i>
Toluol / Pyrazin	85 Ma.-% Toluol 15 Ma.-% Pyrazin	1,5
	70 Ma.-% Toluol 30 Ma.-% Pyrazin	3,0
	55 Ma.-% Toluol 45 Ma.-% Pyrazin	4,5
Toluol / Benzylamin	70 Ma.-% Toluol 30 Ma.-% Benzylamin	3,0

### 3.1.3 Fe-Katalysatorpräkursor

Der Fe-Katalysatorpräkursor Ferrocen fand je nach CVD-Methode auf verschiedenste Weise Anwendung. Für die Sublimations-basierte CVD (SCVD)-Methode wurden durchschnittlich ca. 1,9 g in einem Glasschiffchen (Abb. 3.2) eingewogen und bei ca. 185 °C sublimiert. Der sublimierte Verbrauch errechnete sich dabei aus der Differenz zwischen Einwaage und der Restmenge nach beendeter MWCNT-Synthese.



**Abb. 3.2:** Ferrocen als Fe-Katalysatorpräkursor in einem Glasschiffchen

Die Einwaage an Ferrocen für die Aerosol-gestützte CVD (AACVD)-Methode entsprach genau dem sublimierten Verbrauch an Ferrocen bei der SCVD-Methode. Jedoch wird hier das Ferrocen, im Unterschied zur SCVD-Methode, in dem jeweiligen C-/N-haltigen Präkursor gelöst.

### 3.1.4 Substrat

Als Substrat für die Abscheidung von MWCNTs dienten Si-Wafer mit einer Größe von ca. 1 cm x 1 cm sowie einer 0,5 µm dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht (Crystal GmbH/Deutschland). Vor der jeweiligen MWCNT-Synthese wurde das Substrat mit Ethanol (vergällt) gereinigt und mit einem staubfreien Tuch poliert.

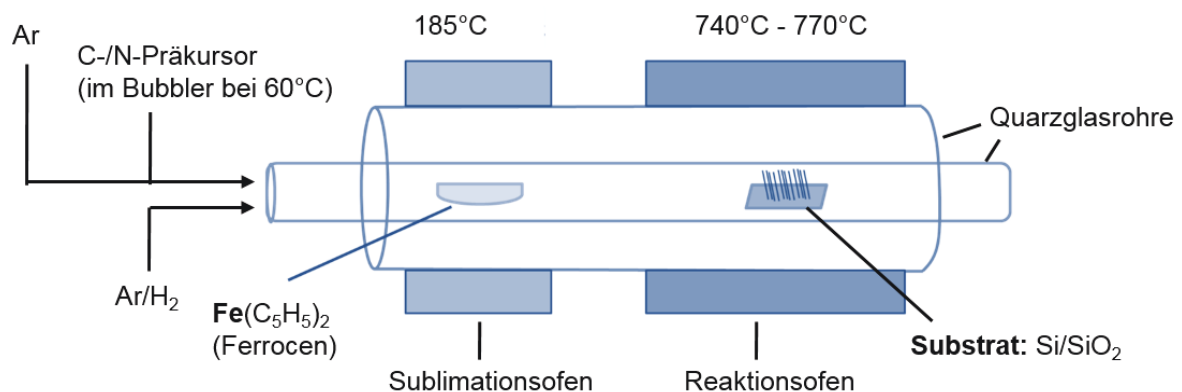
### 3.1.5 CVD-Methoden

Die Synthese der undotierten sowie N-dotierten MWCNTs mittels der unterschiedlichen CVD-Methoden – SCVD und AACVD – wird im Folgenden kurz dargestellt.

Bei der SCVD-Methode (Abb. 3.3) wurde zunächst das Ferrocen in einem separaten Ofen bei ca. 185 °C sublimiert und durch Ar (200 sccm) sowie H<sub>2</sub> (200 sccm) in den Reaktionsofen transportiert. In dem Reaktionsofen zersetzt es sich bei der jeweiligen Reaktionstemperatur (740 °C-770 °C) hauptsächlich in Fe<sup>±0</sup> und zwei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikale, die sich weiterzersetzen und auch Kohlenstoff zur CNT-Bildung liefern. Auf dem



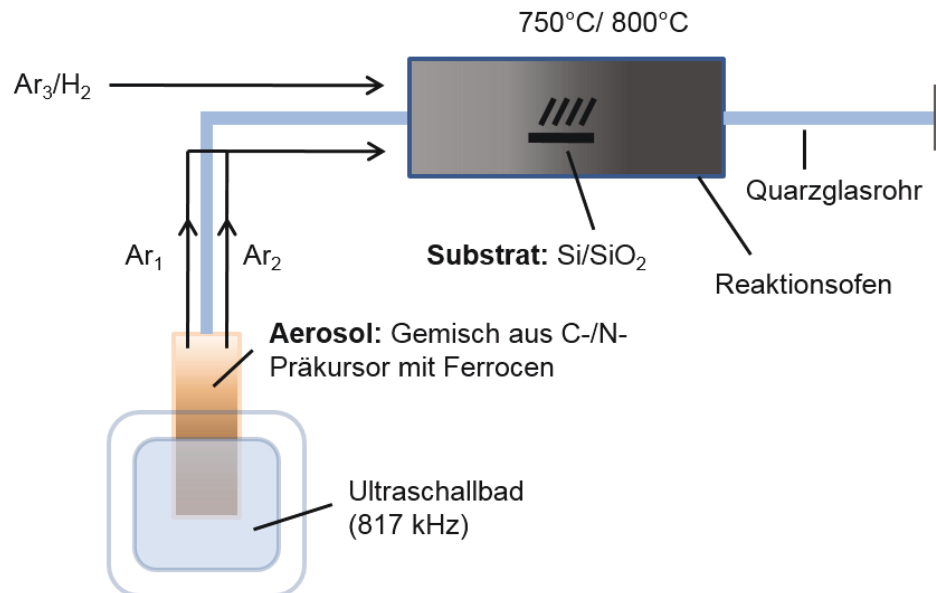
Substrat scheidet sich das Eisen als nanoskaliger Katalysatorpartikel ab. Kurz nach Beginn der Ferrocen-Sublimation wird der jeweilige C-/N-Präkursor bzw. die Präkursormischung, welche sich in dem Fall bei 60 °C in einem Dampfdrucksättiger (sog. Bubbler) befanden, durch einen weiteren Ar-Strom (400 sccm) in den Reaktionsofen transportiert. Bei der gewählten Reaktionstemperatur zersetzt sich dann der entsprechende C-/N-Präkursor an den Fe-Katalysatorpartikeln und leitet damit die MWCNT-Abscheidung ein. Die Synthesedauer betrug stets 20 min.



**Abb. 3.3:** Schematischer Aufbau der Sublimations-basierten CVD-Methode für die Synthese von MWCNTs mit maßgeschneiderten Morphologien. Ferrocen und der jeweilige C-/N-haltige Präkursor liegen getrennt voneinander vor. Unmittelbar vor Beginn der MWCNT-Synthese wird der Fe-Katalysatorpräkursor Ferrocen in einem separaten Ofen sublimiert.

Bei der AACVD-Methode (Abb. 3.4) wird aus der Präkursormischung, bestehend aus den jeweiligen C-/N-Präkursoren sowie dem Ferrocen, mittels eines Ultraschallbades (815 kHz, Meinhardt Function Generator HM8030-6) ein Aerosol generiert. Ein Argon-Strom Ar<sub>1</sub> (400 sccm) wird mit diesem Aerosol beladen, welches anschließend durch zwei weitere Argon-Ströme Ar<sub>2</sub> (600 sccm) und Ar<sub>3</sub> (200 sccm) sowie einen H<sub>2</sub>-Strom (200 sccm) in den Reaktionsofen transportiert wird, in dem sich dann die C-/N- sowie Fe-Präkursoren thermisch zersetzen. Um für die toxikologischen *in vivo* Untersuchungen eine höhere Masse an MWCNTs zu erhalten, wurde der Reaktionsofen dynamisch betrieben. Ein dynamischer Betrieb bedeutet, dass der Reaktionsofen mittels eines Motors entlang des Quarzglasrohres fährt. Im Gegensatz zur maßgeschneiderten Synthese von MWCNTs auf Substraten, schieden sich die MWCNTs beim dynamischen Betrieb im Inneren der Quarzglasrohre bei einer Temperatur von 800 °C ab. Die Geschwindigkeit des fahrenden Reaktionsofens betrug 5 mm/min. Für den Vergleich der N-dotierten MWCNTs hinsichtlich ihrer Morphologie,

welche mit beiden CVD-Methoden bei 750 °C synthetisiert wurden, betrug die Synthesedauer ebenso 20 min. In dem Fall wurde der Reaktionsofen stationär, d.h. an einer festgelegten Stelle betrieben.



**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau der Aerosol-gestützten CVD-Methode für die Synthese von MWCNTs unterschiedlicher Morphologien und Ausbeute. Ferrocen wird in dem jeweiligen C-/N-haltigen Präkursor gemischt. Für die MWCNT-Synthese wird aus der Präkursormischung ein Aerosol gebildet.

## 3.2 Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren

### 3.2.1 Vereinzelung von MWCNTs

Für die Beurteilung der MWCNT-Morphologie sowie des Krümmungsgrades müssen die MWCNTs möglichst homogen dispergiert werden. Da bei möglichen industriellen Anwendungen von MWCNTs sowie bei der Untersuchung deren toxischen Potentiale wasserbasierte Lösungsmittel bzw. Medien dominieren, diente deionisiertes Wasser als Dispersionsmittel. Für den Dispergierprozess wurde eine Suspension mit 0,005 Ma.-% MWCNTs angesetzt, welche mit einer Ultraschall (US)-Sonotrode (VS70T, Bandelin/Deutschland) ungepulst für 5 min bei einer Amplitude von 30% behandelt wurde. Die Dispersion wurde permanent mit einem Eisbad gekühlt, da diese sich während des hohen Energieeintrages stark erhitze.

Nach dem Dispergierprozess wurden direkt 1-2 Tropfen von der Dispersion auf ein beschichtetes Kupfernetz (Lacey-Kohlefilm auf 200 mesh, S166-2, Plano GmbH/Deutschland) gegeben und für mindestens 24 h bei Raumtemperatur

getrocknet, bevor die MWCNTs für elektronenmikroskopische Untersuchungen Anwendung fanden.

### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Untersuchung der unterschiedlichen MWCNT-Morphologien fand die Rasterelektronenmikroskopie Anwendung. Mit dieser können nicht nur Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit der MWCNTs getroffen werden. Auch die Beurteilung des Dispergiergrades ist möglich, d.h. ob die MWCNTs vereinzelt oder weiterhin agglomeriert vorliegen. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen kann letztendlich der Krümmungsgrad der MWCNTs ermittelt werden.

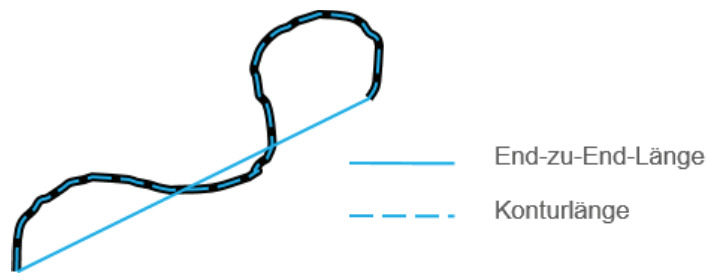
Für die REM-Aufnahmen wurden die, auf den Kupfernetz aufgebrachten, vereinzelt MWCNTs verwendet. Die Untersuchungen zur MWCNT-Morphologie wurden anschließend mit dem Elektronenmikroskop FEI Nova NanoSEM 200 (Thermo Fisher Scientific/USA) bei einer Anregungsspannung von 10-15 keV sowie einem Spot (Wert für Elektronenstrahldurchmesser) von 4,5 durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten bei Vergrößerungen im Bereich 5000 – 40000. Bei diesen Vergrößerungen wurde insbesondere der TL (Through-Lens)-Detektor verwendet, welcher Sekundärelektronen detektiert und somit morphologische Untersuchungen ermöglicht. Da sich der TL-Detektor hinter dem Linsensystem befindet, ist er für Aufnahmen höherer Auflösung geeignet.

### 3.2.3 Krümmungsgrad

Oft weisen MWCNTs gekrümmte Morphologien auf. Um diese MWCNTs hinsichtlich ihrer Krümmungen genauer zu beurteilen, wurde in dieser Arbeit ein Krümmungsgrad  $K$  [%] definiert, welcher das Verhältnis aus End-zu-End-Länge einer MWCNT ( $EzE_L$ ) zur ihrer Konturlänge ( $K_L$ ) (Abb. 3.5) beschreibt (3.1).

$$K = 1 - \frac{EzE_L}{K_L} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3.1)$$

Die End-zu-End-Länge beschreibt dabei eine geradlinige Verbindung zwischen den Enden der MWCNT.



**Abb. 3.5:** Darstellung des Krümmungsgrades als Verhältnis der End-zu-End-Länge einer MWCNT zur MWCNT-Konturlänge.

Besitzt das Verhältnis dieser beiden MWCNT-Längen einen Wert von 1 bzw. der Krümmungsgrad einen Wert von 0, so kann die daraus resultierende Morphologie als ideal gerade bezeichnet werden. Eine solche Definition wurde bereits von Lee et al. [59] diskutiert, welcher MWCNTs auf Keramikoberflächen aufbrachte und sie hinsichtlich ihrer Morphologie mit zufällig verteilten Krümmungspunkten untersuchte. Für die Bestimmung des Krümmungsgrades wurden durchschnittlich 100 MWCNTs untersucht.

### 3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

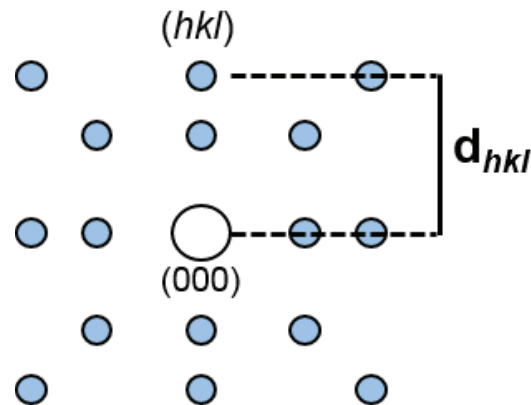
Um die Struktur (z.B. tubular, bamboo-artig) der MWCNTs zu untersuchen, erfolgten transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen. Dafür wurde zunächst das FEI Tecnai T20 (Thermo Fisher Scientific/USA) verwendet, welches bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV betrieben wurde. Eine LaB<sub>6</sub>-Kathode diente dabei als Elektronenquelle. Die Aufnahmen erfolgten mit einer sogenannten slow-scan CCD (charge-coupled device)-Kamera (Typ: KeenView, 1376x1032) und der iTEM Software (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH).

Für eine detailliertere Untersuchung der atomaren MWCNT-Struktur sowie die Analyse der Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT kam insbesondere das FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 (Thermo Fisher Scientific/USA) zum Einsatz, welches mit einem Drei-Kondensor-System ausgestattet ist. Ein Drei-Kondensor-System ermöglicht, auch bei geringen Öffnungswinkeln eine parallele Beleuchtung der Probe. Die Erzeugung des Elektronenstrahls erfolgt hierbei durch eine Schottky Feldemissionskathode. Die Verwendung einer CCD-Kamera mit 2048x2048 Pixel (Gatan Ultra Scan 1000 XP) ermöglichte zudem die Aufzeichnung von HRTEM-Aufnahmen, welche anschließend mit dem Programm Digital Micrograph (Gatan Inc./USA) ausgewertet wurden. Um Umgebungseinflüsse (z.B. vom Institutsbetrieb verursachte mechanische und

elektromagnetische Störfelder) zu verringern, ist das FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 von einem schall- und vibrationsdämmenden Gehäuse umgeben, was demzufolge eine ferngesteuerte Bedienung über eine PC-Oberfläche erfordert. Zusätzlich ist eine aktive Magnetfeldkompensation (Helmholtzspulen-Setup) vorhanden, um den Einfluss elektromagnetischer Wechselfelder zu reduzieren. Die Verwendung eines sogenannten Cs-Korrektors [60] zur Korrektur der Aberrationen der Objektivlinse ermöglicht eine Punktauflösung von ca. 1 Å. Der Cs-Korrektor setzt sich aus mehreren Linsen und speziellen magnetischen Multipolelementen (z.B. Hexapol für Cs-Korrektur) zusammen. Die zuvor angegebene Punktauflösung kann jedoch nur erreicht werden, wenn die entsprechenden Elemente des Korrektors so eingestellt sind, dass sämtliche Aberrationen bis hin zur dritten Ordnung (z.B. Astigmatismus, Koma) korrigiert sind, d.h. deren Koeffizienten unter einem bestimmten Wert liegen.

Die HRTEM-Aufnahmen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 300 keV, um den inelastischen Wechselwirkungsquerschnitt (z.B. für Radiolyse und Plasmonenanregung [61]) zwischen MWCNTs und den Elektronen zu reduzieren. Dadurch wird ebenso auch die strukturelle Schädigung der MWCNTs durch den Elektronenstrahl reduziert. Im Vergleich zur HRTEM-Abbildung von sehr dünnen Kohlenstoffstrukturen, z.B. von Graphen oder SWCNTs, spielt die Knock-on Schädigung eine untergeordnete Rolle. Letztere tritt auf, wenn hochenergetische Elektronen die Atome der abzubildenden Struktur von ihren Gitterplätzen herausschlagen. Da der Schwellwert dieses inelastischen Stoßprozesses für Kohlenstoff bei ca. 85 keV liegt, wird häufig bei der TEM-Abbildung solcher Strukturen mit 80 keV gearbeitet [62].

Bei der Untersuchung der HRTEM-Aufnahmen wurden ebenso die Gitterparameter vom Zentrum des Katalysatorpartikels zur Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT hin bestimmt. Die Gitterparameterbestimmung erfolgte dabei durch das Vermessen der Reflexe in der Fouriertransformierten (FFT) der jeweiligen HRTEM-Aufnahme (Diffraktogramm). Dabei wurde der Abstand eines gewählten Reflexes zum Ursprung (Nullreflex/ -strahl) gemessen, wie in Abb. 3.6 dargestellt wird.



**Abb. 3.6:** Gitterparameterbestimmung anhand einer FFT-Aufnahme. Es wird dazu der Abstand eines Reflexes zum  $\{000\}$ -Reflex gemessen.

### 3.2.5 Kristallographische Untersuchung der Katalysatorpartikel

Die Zusammensetzung und Orientierung des Katalysatorpartikels wurde mit unterschiedlichen Beugungsmethoden untersucht. Zunächst fand die Elektronenbeugung Anwendung. Dabei wurde insbesondere die sogenannte Nanobeugung (auch Feinstrahlbeugung) verwendet. Im Gegensatz zur oft verwendeten SAED (selected area electron diffraction)-Methode (auch Feinbereichsbeugung) wird bei der Nanobeugung ein fokussierter Elektronenstrahl auf die kristalline Probe gerichtet. Aufgrund dessen erlaubt die Nanobeugung eine Betrachtung von sehr kleinen Beugungsbereichen ( $< 5 \text{ nm}$ ), während mittels SAED nur Beugungsbereiche  $> 100 \text{ nm}$  berücksichtigt werden können. Demzufolge ist die Anwendung der Nanobeugung insbesondere bei nanoskaligen Proben ( $\leq 100 \text{ nm}$ ) sinnvoll. Die Nanobeugung wurde mit einem Spot von 5-6 durchgeführt. Das Ergebnis der Nanobeugung liefert ein reelles Beugungsmuster im reziproken Raum. Die Indizierung der einzelnen Reflexe sowie die Bestimmung der Hauptzonenachse erfolgten durch das Programm ELDISCA [63].

Bei HRTEM-Aufnahmen erfolgte die Analyse der Beugungsmuster anhand von FFTs. FFTs liefern, im Gegensatz zur Nanobeugung, komplexe Werte für das Beugungsbild im reziproken Raum. Diese wurden anschließend in reelle Werte umgerechnet und die Reflexpositionen mit ELDISCA ausgewertet.

Neben der Elektronenbeugung wurden ebenso röntgenographische Messungen an den undotierten und N-dotierten MWCNTs vorgenommen. Für die Phasenidentifizierung sowie Strukturaufklärung der Katalysatorpartikel wurde

demnach die Pulver-Röntgendiffraktometrie (Pulver-XRD) angewendet. Für die jeweiligen Messungen wurden die, mit den verschiedenen MWCNTs beschichteten Substraten zwischen zwei Polyacetat-Folien in der Mitte eines kreisförmigen Probenhalters präpariert. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten durch das STADI P Diffraktometer (STOE/Deutschland), welches mit einem Ge (111)-Monochromator ausgestattet ist. Des Weiteren erfolgte die Aufnahme der Diffraktogramme in Transmission mit einer Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ). Die Schrittweite betrug  $0,01^\circ / 2\theta$  und es wurde eine Messzeit von 90 s/ Schritt gewählt. Die Diffraktogramme wurden außerdem in einem Winkelbereich von  $10^\circ 2\theta - 60^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die Phasenidentifizierung erfolgte mittels Rietveldverfeinerung (Fullprof implementiert in WinPlotR) sowie durch Vergleich mit standardisierten Strukturmodellen der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [64, 65].

### 3.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Analyse der MWCNT-Oberfläche hinsichtlich des Stickstoff-, Sauerstoff-und Kohlenstoff-Gehaltes sowie der elementaren Bindungszustände innerhalb des C-Gitters erfolgten mittels XPS. Für die Analysen wurden die, mit den verschiedenen MWCNTs beschichteten Substraten verwendet. Die Messungen wurden mit dem Spektrometer PHI 5600-CI (Physical Electronics/USA) sowie einer Al-K $\alpha$ -Strahlung bei einer Photonenenergie von 1486,6 eV durchgeführt.

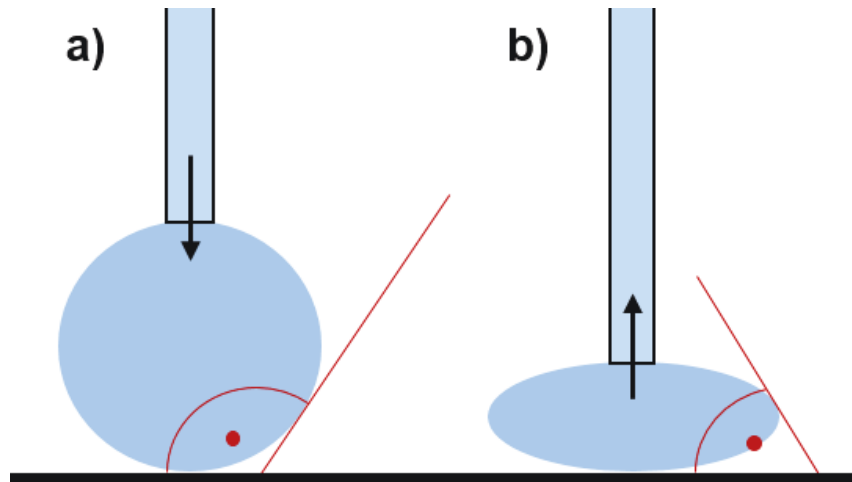
### 3.2.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Untersuchungen zur Oberflächenrauheit der undotierten sowie verschiedenen N-dotierten MWCNT-Teppiche erfolgten durch AFM-Messungen (Dimension 3100, Veeco/USA) im Nicht-Kontakt-Modus. Da jedoch selbst in diesem Betriebsmodus Wechselwirkungen zwischen dem Cantilever und den MWCNTs auftraten, kam es zu einigen Störungen während der jeweiligen Bildaufnahme (siehe Anhang). Daher diente die Bestimmung der Oberflächenrauheit eher als Abschätzung.

### 3.2.8 Kontaktwinkelmessungen

Die Benetzbarkeit der undotierten sowie verschiedenen N-dotierten MWCNT-Teppiche mit Reinstwasser wurde mittels dynamischer Kontaktwinkelmessung (OCA 35L, DataPhysics/Deutschland) untersucht. Während der Messung wurde der Wassertropfen auf der jeweiligen MWCNT-Teppichoberfläche mit einer Nadel

vorsichtig aufgesetzt und bis zu einem Volumen von 30  $\mu\text{l}$  vergrößert (0,25  $\mu\text{l/s}$ ) und anschließend wieder mit derselben Geschwindigkeitsrate zurückgezogen. Die Fortschritt- und Rückzugwinkel (Abb. 3.7) wurden mit der Tangentenmethode 5. Ordnung berechnet.



**Abb. 3.7:** Funktionsweise einer Kontaktwinkelmessung mit Bestimmung des a) Fortschritt- und b) Rückzugwinkels an einem Flüssigkeitstropfen.

Insgesamt wurden von jedem MWCNT-Typ drei Proben aus unterschiedlichen Synthesen (gleiche Parametereinstellungen) gemessen. Die Kontaktwinkelmessungen dienen der qualitativen Untersuchung der Benetzbarkeit von unterschiedlichen MWCNT-Teppichoberflächen mit Wasser in Abhängigkeit ihrer Oberflächenrauheit und N-Dotierung.

### 3.2.9 Dichte-Funktional Theorie (DFT)

Mittels DFT können im Allgemeinen Ladungsdichten in einfachen und komplexen Molekül- sowie Festkörper-Modellen simuliert werden. Weiterhin erlaubt die Methode, eine Vielzahl von Parametern lokal zu verändern und deren Auswirkungen auf das Gesamtsystem zu betrachten [66, 67]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden DFT-Berechnungen zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse (Benetzungsverhalten, XPS) verwendet, da keine weiteren experimentellen Verfahren mehr in Betracht kamen. Dabei wurde zunächst der Einfluss unterschiedlicher Bindungszustände des Stickstoffs (pyridinisch, graphitisch, molekular) sowie verschiedener N-Konzentrationen auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände untersucht. Daran anschließend wurde zusätzlich die Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls in Nähe der CNT-Wandoberfläche berechnet. Die DFT-



Berechnungen wurden mittels VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 5.4.4 ausgeführt. Des Weiteren wurden PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) Pseudopotentiale verwendet, welche eine präzise Berechnung von Ladungsdichten ermöglichen. Für die Erzeugung der k-Punkte wurde die Methode nach Monkhorst/Pack verwendet, bei der sich der  $\Gamma$ -Punkt im Zentrum des Gitters (5x5x5) befindet. Weiterhin wurde eine „*Cutoff*“-Energie von 400 eV gewählt. Aufgrund der delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, wurden nur geringere Ladungsdichten für die Betrachtung des Einflusses verschiedener N-Bindungen auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände berücksichtigt.

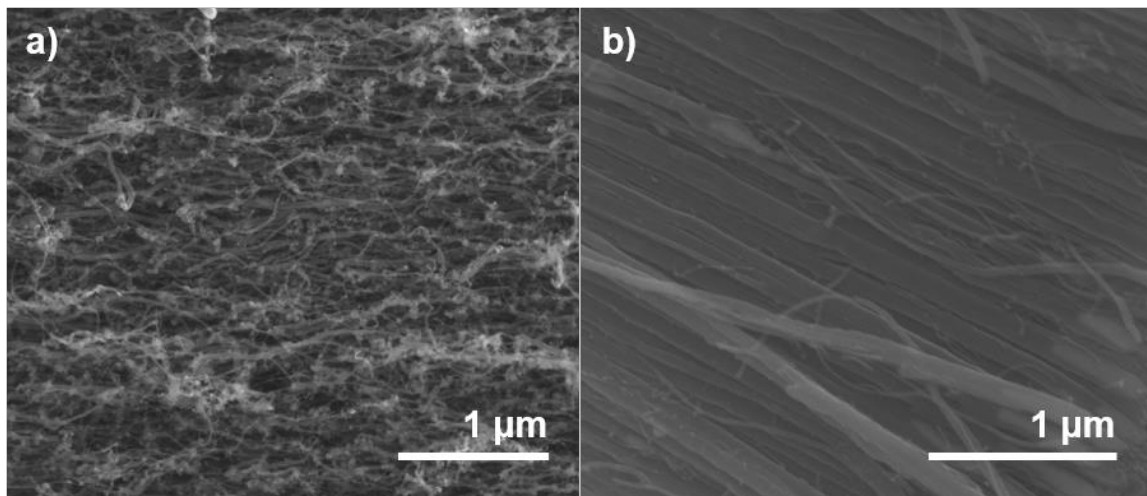
Aufgrund der limitierten Ressourcen wurden vereinfachte CNT-Modelle, umgeben von einer kubischen Einheitszelle, mittels VESTA (Vizualisation for Electronic and Structural Analysis) [68] generiert, welche in 4.3.4 detailliert dargestellt und diskutiert werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter auf die Morphologie von MWCNTs

#### 4.1.1 Stickstoff-Dotierung

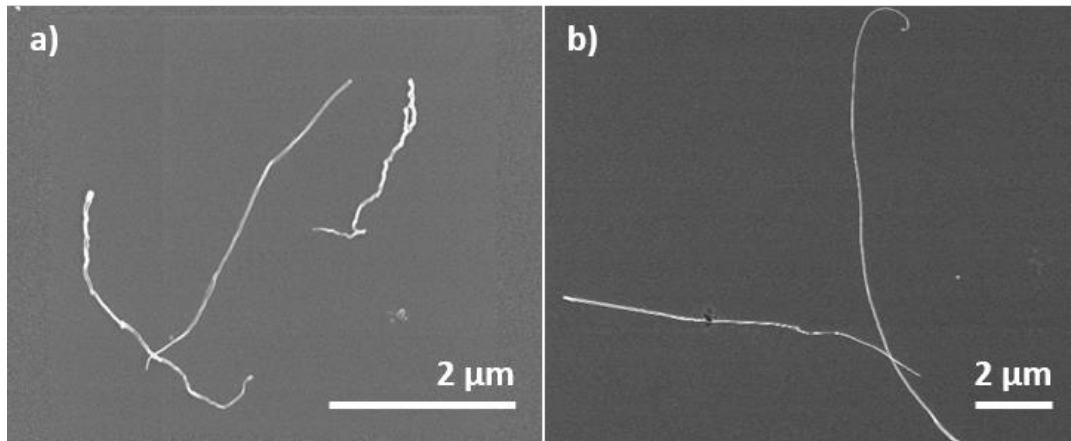
Um den Einfluss der N-Dotierung auf die Morphologie der MWCNTs zu untersuchen, wurden diese zunächst mit unterschiedlichen C- und N-haltigen Präkursoren sowie einer SCVD-Methode synthetisiert. Abb. 4.1 zeigt undotierte sowie N-dotierte MWCNTs, synthetisiert mit Toluol (Toluol-MWCNTs) sowie einem Gemisch aus 70 Ma.-%Toluol und 30 Ma.-% Pyrazin (Pyrazin-MWCNTs) bei 760°C. Ein Vergleich beider MWCNT-Typen zeigt dabei, dass N-dotierte MWCNTs mit einer deutlich weniger gekrümmten Morphologie im Teppich erhalten werden. Ein Grund dafür könnte u.a. sein, dass der N-dotierte MWCNT-Teppich dichter gewachsen ist. Stehen die MWCNTs sehr eng beieinander, werden diese durch van-der-Waals-Kräfte stabilisiert und somit eine hohe Ausrichtung der MWCNTs im Teppich begünstigt.



**Abb. 4.1:** REM-Aufnahmen (20 kx) von MWCNT-Teppichen auf SiO<sub>2</sub>-Substraten, synthetisiert mit a) Toluol (undotiert) und b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%, N-dotiert) bei 760 °C.

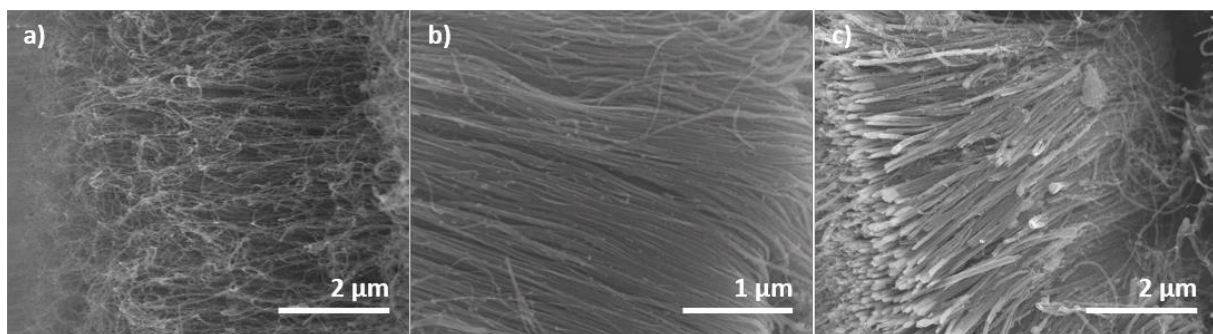
Um die Morphologie einzelner MWCNTs zu untersuchen, wurden diese in deionisiertem Wasser mittels einer Ultraschallsonotrode behandelt. In Abb. 4.2 sind deutliche Unterschiede in den Morphologien der unterschiedlichen MWCNT-Typen erkennbar. Pyrazin-MWCNTs zeigen nicht nur eine höhere Ausrichtung innerhalb des Teppichs, sondern weisen auch, im Vergleich zu Toluol-MWCNTs, deutlich weniger Krümmungen auf. Wie zuvor beschrieben, führen Dotierungen mit Stickstoff zu

Defekten im C-Gitter, bei deren Vorhandensein eher gekrümmte MWCNT-Morphologien erwartet werden sollten. Jedoch führt eine Dotierung mit 2,0 at.-% N in dem Fall eher zu einer geraden MWCNT-Morphologie. Diese überraschende Beobachtung soll in diesem sowie im darauffolgenden Kapitel geklärt werden.



**Abb. 4.2:** Vereinzelte MWCNTs nach US-Dispergierung (30% Amplitude, 5min). Synthetisiert mit a) Toluol (undotiert) und b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%, N-dotiert) bei 760 °C.

Daraufhin wurde der Einfluss verschiedener N-Konzentrationen auf die Morphologie der MWCNTs untersucht, wie in Abb. 4.3 dargestellt. Zusätzlich zu den 30 Ma.-% Pyrazin in Toluol wurden Mischungen mit 15 Ma.-% und 45 Ma.-% Pyrazin in Toluol untersucht.



**Abb. 4.3:** REM-Aufnahmen (20 kx) von MWCNT-Teppichen auf SiO<sub>2</sub>-Substraten zeigen den Einfluss der Menge an Pyrazin in Toluol auf deren Ausrichtung. Synthetisiert mit a) 15 Ma.-%, b) 30 Ma.-% und c) 45 Ma.-% Pyrazin in Toluol bei 760 °C.

Eine Änderung der N-Konzentration im Präkursor beeinflusst die N-Konzentration im MWCNT-Produkt. Eine Korrelation zwischen den N-Konzentrationen im Präkursor und in der MWCNT wird in [57] beschrieben. Demnach bewirkt eine steigende N-

Konzentration im Präkursor einen Anstieg der N-Konzentration in der MWCNT. Dies kann durch XPS-Messungen bestätigt werden (Tab. 4.1).

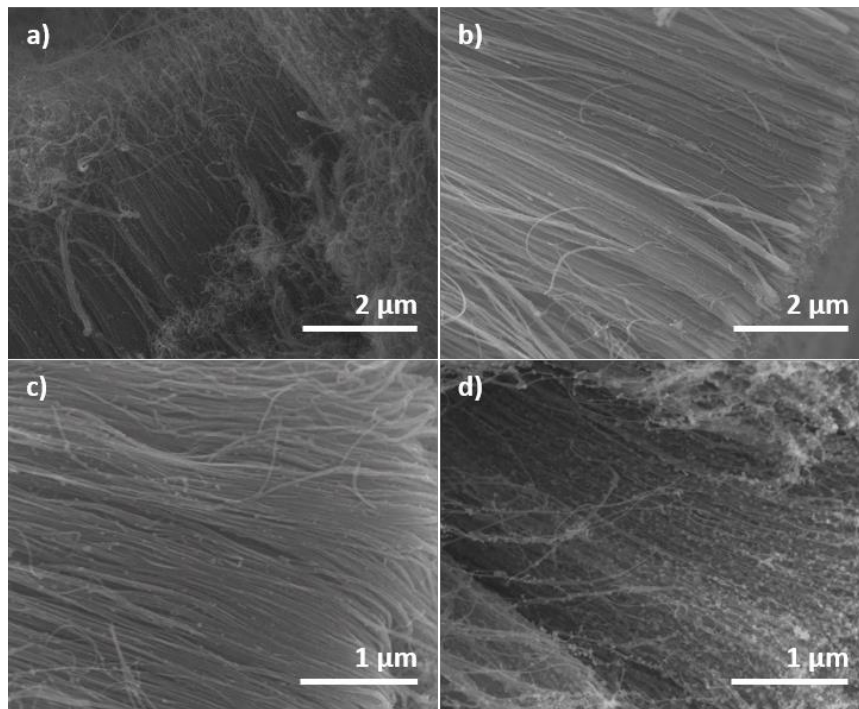
**Tab. 4.1:** Abhängigkeit der N-Konzentration im MWCNT-Typ von der Pyrazin-Konzentration.

	<i>Pyrazin-Konzentration [Ma.-%]</i>		
	15	30	45
<i>N-Konzentration [at.-%] in der MWCNT</i>	1,7	2,0	2,4

Ein Vergleich der unterschiedlichen N-Konzentrationen zeigt, dass die N-dotierten MWCNTs mit 30 Ma.-% Pyrazin die höchste Ausrichtung innerhalb des Teppichs aufweisen und bei geringerer sowie höherer Konzentration wieder deutlich mehr Krümmungen zeigen. Zumindest kann bei steigender N-Konzentration die Zunahme an Defekten und Krümmungen erwartet werden.

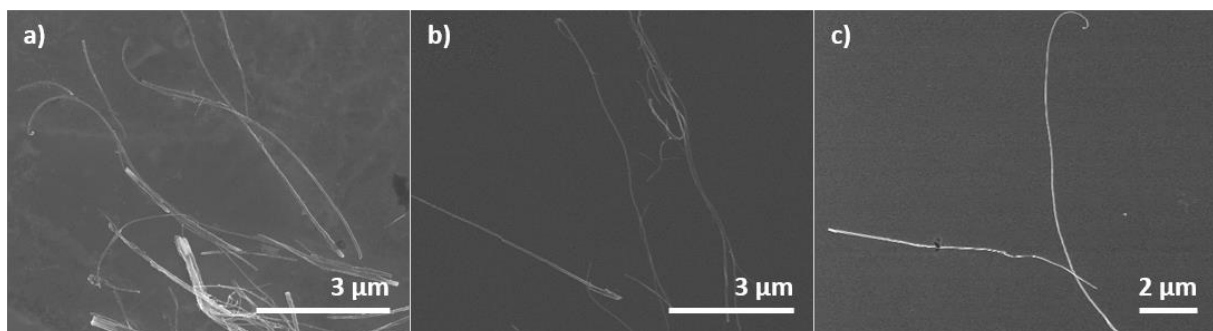
#### 4.1.2 Temperatur

Eine weitere Möglichkeit, die Morphologie der MWCNTs zu beeinflussen, ist die Wahl der Synthesetemperatur. Hierbei wurde die Präkursorzusammensetzung gewählt, welche die höchste Ausrichtung verursachte. Abb. 4.4 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Morphologie der MWCNTs. Bei 760 °C werden bekanntermaßen dichte, hoch ausgerichtete Pyrazin-MWCNTs erhalten. Mit Erhöhung der Temperatur auf 770 °C weisen Pyrazin-MWCNTs wieder mehr Krümmungen auf. Bei einer Temperatur von 750 °C resultiert ein ebenso dicht bewachsener Pyrazin-MWCNT-Teppich mit einer noch höheren Ausrichtung, im Vergleich zu 760 °C. Bei 740 °C weisen Pyrazin-MWCNTs allerdings erneut etwas mehr Krümmungen innerhalb des Teppichs auf. Demzufolge zeigen die Pyrazin-MWCNTs bei 750 °C die höchste Ausrichtung innerhalb des Teppichs.



**Abb. 4.4:** REM-Aufnahmen (20 kx) von N-dotierten MWCNT-Teppichen auf SiO<sub>2</sub>-Substraten zeigen den Einfluss der Synthesetemperatur auf die MWCNT-Ausrichtung im Teppich. MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei a) 740 °C, b) 750 °C, c) 760 °C und d) 770 °C.

Um nun die Morphologie einzelner MWCNTs nach US-Dispergierung genauer zu beurteilen (siehe Abb. 4.5), wurde der jeweilige durchschnittliche Krümmungsgrad (Abschnitt 3.2.3, einzelne Werte für die Berechnung im Anhang) der Pyrazin-MWCNTs bei 740 °C, 750 °C und 760 °C ermittelt und miteinander verglichen, wie in Tab. 4.2 dargestellt.

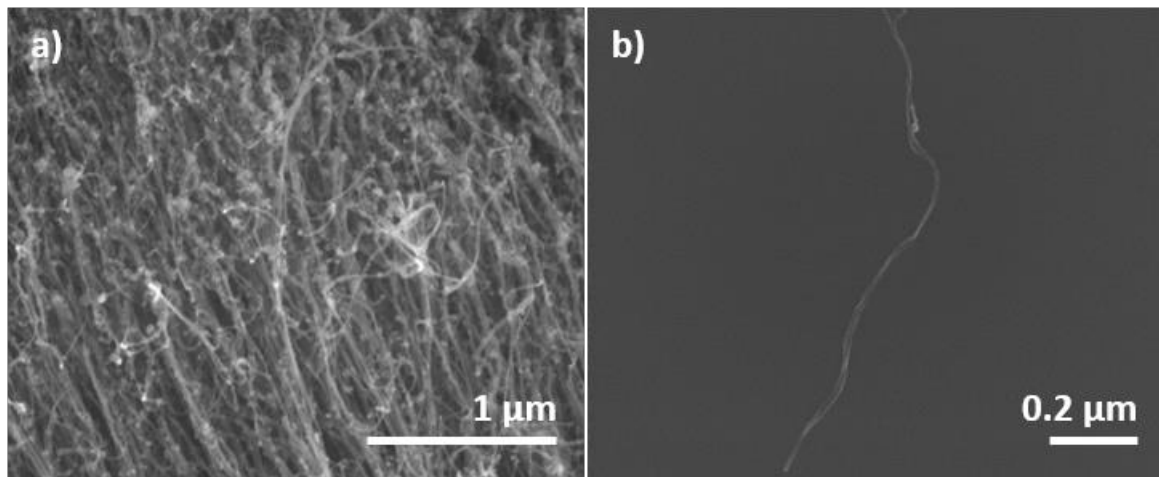


**Abb. 4.5:** Vereinzelte MWCNTs nach US-Dispergierung (30 % Amplitude, 5 min). MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei a) 740 °C, b) 750 °C und c) 760 °C.

**Tab. 4.2:** Einfluss der Synthesetemperatur und der N-Konzentration auf den Krümmungsgrad der MWCNTs.

<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>	<i>Temperatur [°C]</i>	<i>N-Konzentration [at.-%]</i>	<i>Krümmungsgrad [%]</i>
Toluol	750	0,0	16 ± 13
Toluol/Pyrazin	740	3,0	12 ± 11
Toluol/Pyrazin	750	2,5	4 ± 3
Toluol/Pyrazin	760	2,0	9 ± 8

Hierbei wird ersichtlich, dass die bei 750 °C hergestellten, vereinzelt Pyrazin-MWCNTs einen Krümmungsgrad von ca. 4 % aufweisen, welcher vergleichsweise zu den bei 740 °C und 760 °C hergestellten Pyrazin-MWCNTs signifikant geringer ist. Diese MWCNTs können nahezu als gerade (nadelförmig) angesehen werden. Die Morphologie der Pyrazin-MWCNTs wird hierbei durch die N-Konzentration innerhalb des MWCNT-Typs beeinflusst, welche wiederum von der Synthesetemperatur abhängig ist. Es ist bekannt, dass sich die N-Konzentration in den MWCNTs umgekehrt proportional zur Synthesetemperatur verhält [57]. Dieses Verhältnis wird auch in dieser Arbeit durch XPS Messungen bestätigt (Tab. 4.2). Die bei 750 °C hergestellten Pyrazin-MWCNTs weisen also mit 2,5 at.-% N den geringsten Krümmungsgrad auf. Das bedeutet, dass zunächst eine steigende N-Konzentration in den MWCNTs zu weniger Krümmungen führt, der Krümmungsgrad jedoch wieder ansteigt mit weiter steigender N-Konzentration. Es existiert offenbar auch hier ein Optimum bezüglich des Krümmungsgrades der Pyrazin-MWCNTs, welches bereits bei den N-Konzentrationen im Präkursor erwähnt wurde. Zur Vergleichbarkeit wird der Krümmungsgrad von den Toluol-MWCNTs gezeigt (Tab. 4.2), welche ebenso bei 750 °C hergestellt wurden (Abb. 4.6).



**Abb. 4.6:** REM-Aufnahmen von MWCNTs synthetisiert mit Toluol bei 750 °C. a) abgeschieden auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat und b) vereinzelt nach US-Dispergierung (30 % Amplitude, 5 min).

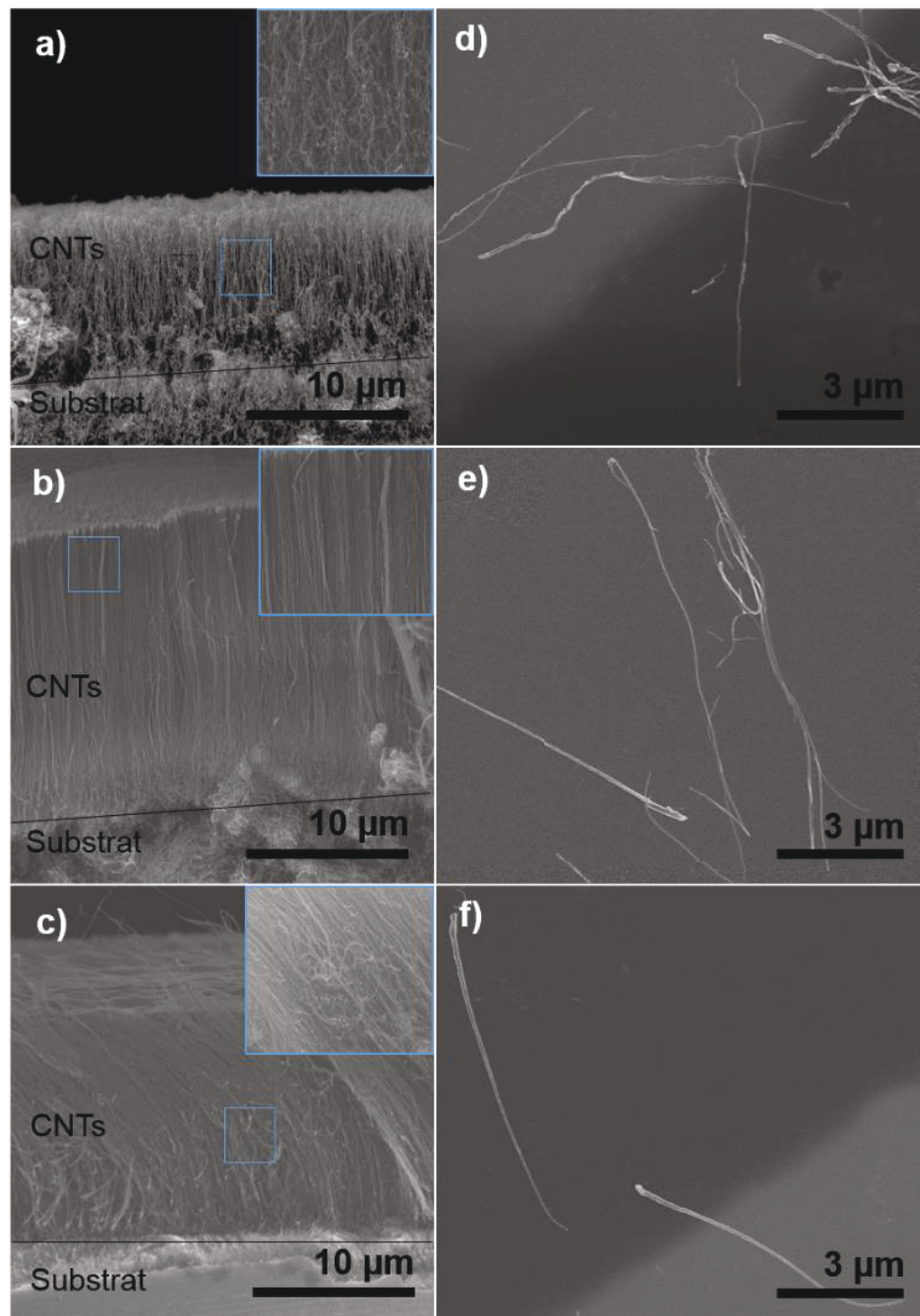
#### 4.1.3 Weitere N-haltige Präkursoren

Die bisher betrachteten N-dotierten MWCNTs, synthetisiert mit Toluol/ Pyrazin (70/ 30 Ma.-%) sollen mit weiteren N-dotierten MWCNTs hinsichtlich ihrer Morphologie verglichen werden. Für die Synthese der weiteren N-dotierten MWCNTs wurden die C-/N-haltigen Präkursoren Benzylamin (30 Ma.-% in Toluol) sowie Acetonitril verwendet.

Abb. 4.7 (a-c) zeigt dicht gewachsene, hochausgerichtete N-dotierte MWCNT-Teppiche. Insbesondere die vereinzelt MWCNTs (Abb. 4.7, d-f) weisen mit steigendem N-Gehalt einen zunehmend geringeren Krümmungsgrad auf (Tab. 4.3). Eine höhere Konzentration an Stickstoff innerhalb der MWCNT würde erwartungsgemäß zu mehr Störungen im C-Gitter und somit zu mehr Krümmungen führen. Allerdings weisen die höher dotierten MWCNTs, synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und Acetonitril (Acetonitril-MWCNTs) eine sichtbar weniger gekrümmte Morphologie auf, als die gering dotierten MWCNTs, synthetisiert mit Toluol/Benzylamin (Benzylamin-MWCNTs). Auch hier ist die Korrelation zwischen N-Konzentration und Morphologie der MWCNTs nicht trivial. Wie zuvor erwähnt, führt eine erhöhte N-Konzentration in der Präkursorzusammensetzung zu mehr Krümmungen in der Morphologie der MWCNTs. Allerdings führt bei Variation der Synthesetemperatur eine erhöhte N-Konzentration in den MWCNTs zunächst zu einem geringeren Krümmungsgrad, welcher sich dann wieder mit einer weiterhin steigenden N-Konzentration erhöht. Die unterschiedlichen Einflüsse, wie



Konzentration und Zusammensetzung der N-haltigen Präkursoren sowie die Synthesetemperatur auf die Morphologie der MWCNTs lassen sich wie folgt begründen: Eine erhöhte N-Konzentration im Präkursor erhöht zwar die N-Konzentration in der MWCNT, allerdings wird die Art der N-Bindung und dessen Anteil durch die Zusammensetzung des N-haltigen Präkursors sowie der Synthesetemperatur beeinflusst.



**Abb. 4.7:** N-dotierte MWCNTs auf SiO<sub>2</sub>-Substraten (a-c) und einzeln nach US-Dispergierung (d-f) synthetisiert mit a), d) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b), e) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c), f) Acetonitril bei 750 °C.



**Tab. 4.3:** N-Konzentration und Krümmungsgrad verschiedener N-dotierter MWCNTs (30 Ma.-% Benzylamin, 30 Ma.-% Pyrazin in Toluol; Acetonitril), synthetisiert bei 750 °C.

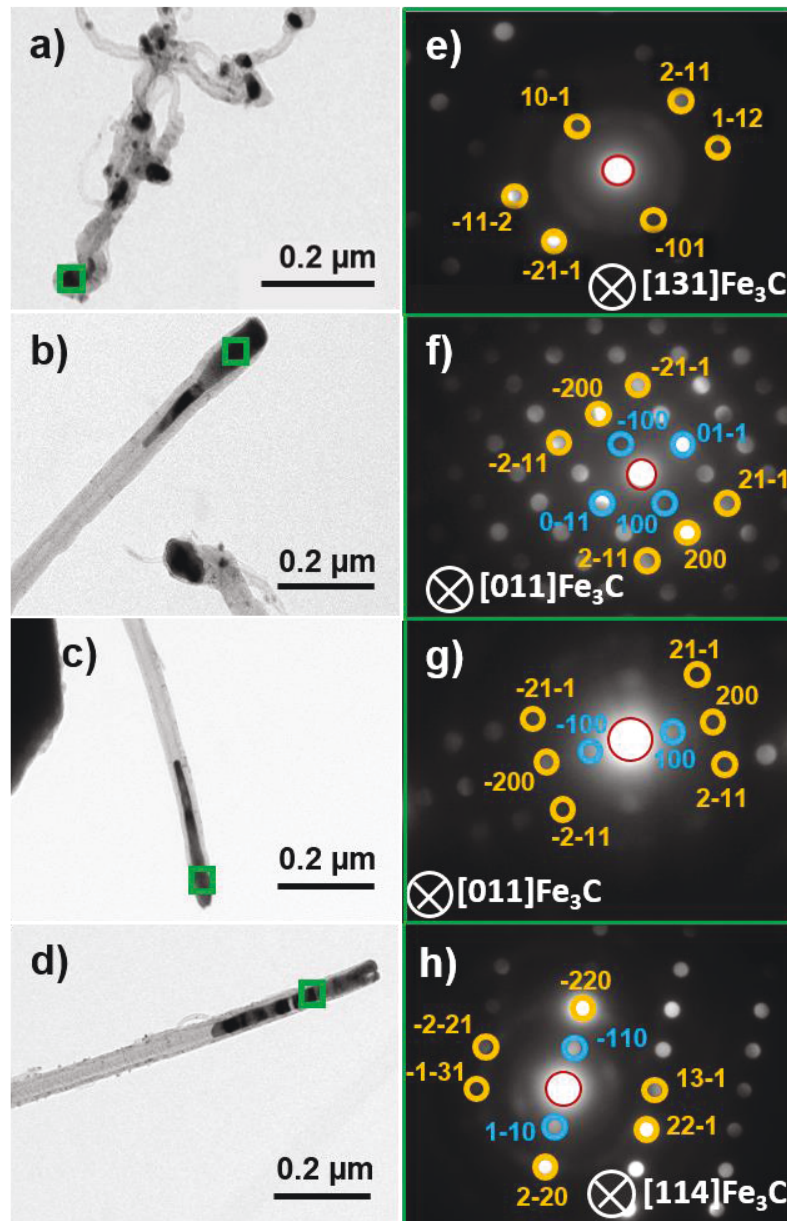
<i>Parameter</i>	<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>		
	<i>Toluol/ Benzylamin</i>	<i>Toluol/ Pyrazin</i>	<i>Acetonitril</i>
N-Konzentration [at.-%]	0,2	2,5	3,6
Krümmungsgrad <i>K</i> [%]	6 ± 5	4 ± 3	3 ± 2

Wie bereits in 2.4 erwähnt, gibt es mehrere Arten von eingebauten bzw. eingelagerten Stickstoff. Die Art der vorhandenen N-Bindung beeinflusst die MWCNT-Struktur und demzufolge ebenso die Morphologie der MWCNTs [57]. Anhand von XPS-Messungen wurde festgestellt, dass unter den detektierten N-Bindungen nur pyridinisch gebundener Stickstoff zu strukturellen Defekten in dem C-Gitter führt. Das Vorhandensein von graphitisch gebundenem Stickstoff im C-Gitter sowie die Einlagerung von molekularem Stickstoff zwischen den CNT-Wänden verursachen keine Defekte in der CNT Struktur. Somit wird die Morphologie der MWCNTs stärker von der Art des im C-Gitter eingebauten oder eingelagerten Stickstoffs beeinflusst, als die alleinige N-Konzentration.

#### 4.1.4 Katalysatorzusammensetzung

Die unterschiedlichen Morphologien der undotierten und N-dotierten MWCNTs werden ebenso durch die Zusammensetzung des Katalysatorpartikels innerhalb der MWCNT beeinflusst. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich in Anwesenheit von Stickstoff Eisenkarbid bevorzugt bilden kann, welches den ansonsten flüssigkeitsähnlichen Fe-Katalysator verfestigt und somit ein epitaktisches Wachstum von Kohlenstoff auf dessen Oberfläche erlaubt [13, 69]. Um diese Aussage zu überprüfen, wurde zunächst die Zusammensetzung des Katalysatorpartikels, welcher für das Wachstum der MWCNTs verantwortlich ist, mittels Elektronenbeugung am TEM bestimmt (Abb. 4.8, e-h). Die Analyse der Beugungsmuster ergibt, dass es sich bei den Katalysatoren der undotierten sowie auch N-dotierten MWCNT-Typen um Eisen-(III)-Karbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) handelt mit jeweils unterschiedlichen Hauptzonenachsen, parallel zum

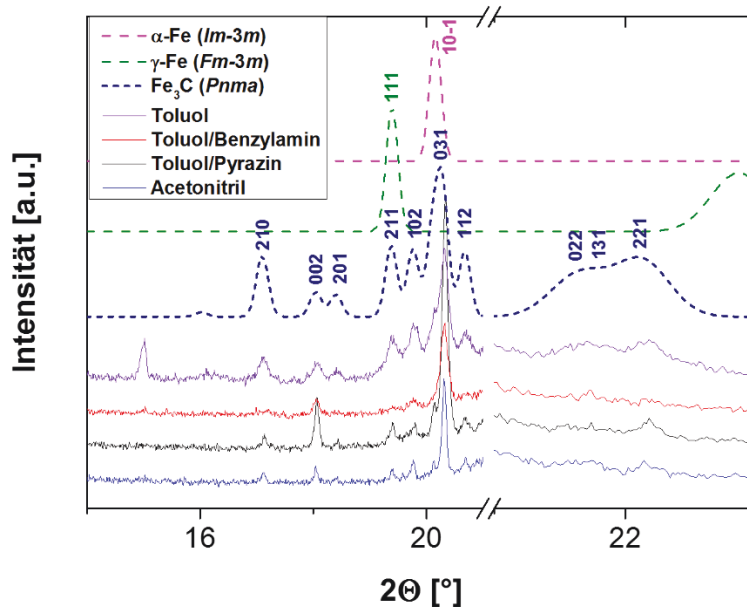
Elektronenstrahl gerichtet. Selbst entlang der gesamten Katalysatorpartikel konnte nur  $\text{Fe}_3\text{C}$  analysiert werden und kein  $\alpha\text{-Fe}$  oder  $\gamma\text{-Fe}$ .



**Abb. 4.8:** TEM-Aufnahmen von N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol, b) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), c) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und d) Acetonitril sowie deren Elektronenbeugungsmuster e)-h) mit den Hauptzonenachsen  $[131]$ ,  $[011]$ ,  $[011]$  sowie  $[114]$  parallel zum Elektronenstrahl; Hauptreflexe sind orange, Doppelbeugungsreflexe sind blau und der Nullstrahl ist rot markiert.

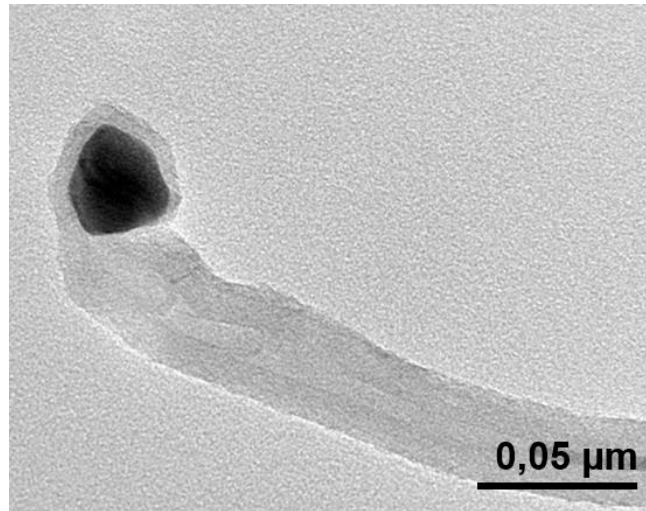
Zusätzlich zur Elektronenbeugung wurden XRD-Messungen an undotierten und N-dotierten MWCNT-Teppichen durchgeführt, welche zusammen mit Referenzen in Abb. 4.9 dargestellt sind. Aus einem Vergleich mit den ausgewählten Referenzen, bestehen die Katalysatorpartikel beider MWCNT-Typen aus  $\text{Fe}_3\text{C}$ , da die Positionen der

Hauptreflexe im Bereich  $2\Theta = 19^\circ\text{--}22^\circ$  mit denen der Referenz für  $\text{Fe}_3\text{C}$  vollständig übereinstimmen [70]. Die Aussage, dass die Anwesenheit von Stickstoff zur Bildung und Stabilisierung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  führt, kann für die in dieser Arbeit analysierten N-dotierten MWCNTs bestätigt werden.



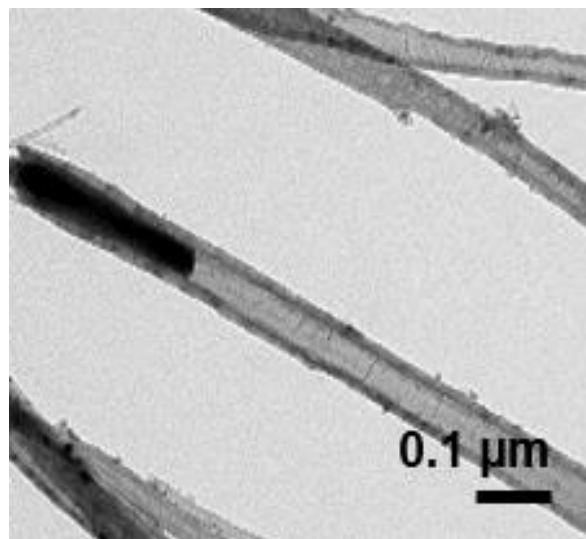
**Abb. 4.9:** XRD Diffraktogramme von undotierten und verschiedenen N-dotierten MWCNTs synthetisiert bei 750 °C sowie von  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  [71] und  $\text{Fe}_3\text{C}$  als Referenzen.

Obwohl in den undotierten und in den N-dotierten MWCNT-Typen die Katalysatorpartikel aus  $\text{Fe}_3\text{C}$  bestehen, so ist ihre Entstehung unterschiedlich. Die verschiedene Morphologie der Partikel verrät etwas über den Bildungszeitpunkt des Karbides. Im Fall der undotierten MWCNTs besteht der Katalysatorpartikel zu Synthesebeginn aus einem nahezu sphärischen, flüssigen  $\alpha\text{-Fe}$ -Tropfen, welcher bis zum MWCNT-Wachstum mit Kohlenstoff gesättigt wird, wie in Abb. 4.10 dargestellt. Nach Beendigung der MWCNT-Synthese ist der Katalysatorpartikel mit Kohlenstoff gesättigt. Beim relativ schnellen Abkühlvorgang scheidet sich dann  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus, ohne dass sich die Morphologie des Partikels wesentlich ändert. Demnach kann für das Wachstum undotierter MWCNTs der vls-Mechanismus als dominant angenommen werden, welcher bereits in 2.3 beschrieben wurde.



**Abb. 4.10:** Sphärisch geformter Katalysatorpartikel innerhalb einer undotierten MWCNT, synthetisiert mit Toluol bei 750 °C.

Im Gegensatz dazu, besteht der Katalysatorpartikel bei N-dotierten MWCNTs von Beginn an bereits aus eher festen, einkristallinen  $\text{Fe}_3\text{C}$ , auf dessen konisch geformter Oberfläche sich die CNT-Wände abscheiden (Abb. 4.11). Das Wachstum N-dotierter MWCNTs erfolgt demzufolge nach dem vss-Mechanismus (2.3).



**Abb. 4.11:** Konisch geformter Katalysatorpartikel innerhalb einer N-dotierten MWCNT, synthetisiert mit Acetonitril bei 750°C.

Im Fall der Benzylamin-MWCNTs kann jedoch die Bildung der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel mit denen der Toluol-MWCNTs verglichen werden, da die N-Dotierung während der Synthese vernachlässigbar gering ist (Tab. 4.3). Der Einfluss beider Wachstumsmechanismen auf die Morphologie der MWCNTs wird im nächsten Kapitel näher betrachtet und diskutiert.

#### 4.1.5 Weitere Einflussfaktoren auf die Morphologie von MWCNTs

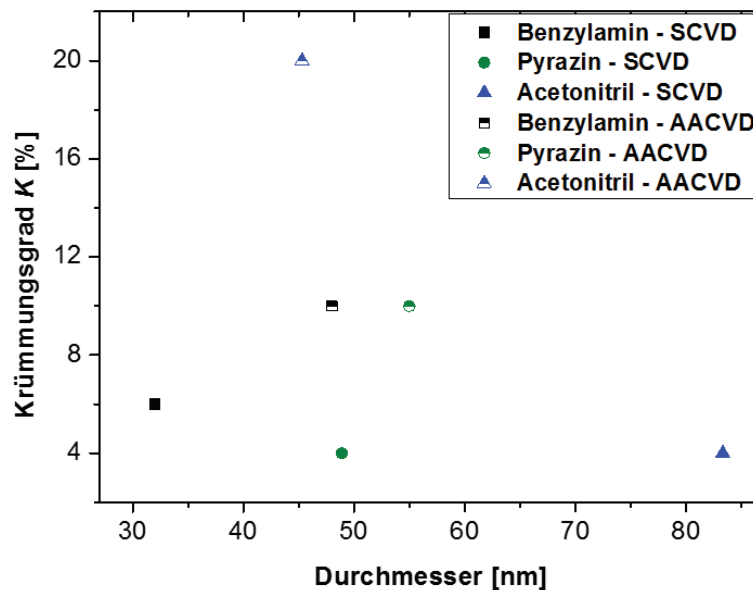
Die Morphologie der MWCNTs wird oft auch im Zusammenhang mit dem MWCNT-Außendurchmesser gebracht. Es gilt die Annahme, je größer der Außendurchmesser ist, umso höher ist die Steifigkeit der MWCNT, welche ein gerades Wachstum der MWCNT begünstigen könnte. Kleinere Durchmesser führen zu einer geringeren Steifigkeit und damit zu eher gekrümmt gewachsenen MWCNTs. Diese Aussage kann zunächst durch die gemessenen Außendurchmesser (Tab. 4.4) der in dieser Arbeit synthetisierten undotierten und N-dotierten MWCNTs bestätigt werden.

**Tab. 4.4:** Vergleich von undotierten (Toluol) und verschiedenen N-dotierten MWCNTs (30 Ma.-% Benzylamin, 30 Ma.-% Pyrazin in Toluol; Acetonitril), synthetisiert bei 750 °C, hinsichtlich ihrer Dimensionen in Abhängigkeit der Sublimationsrate an Ferrocen sowie dessen Löslichkeit im C-/N-haltigen Präkursor.

<i>Dimension/ Parameter</i>	<i>MWCNTs synthetisiert mit</i>			
	<i>Toluol</i>	<i>Toluol/ Benzylamin</i>	<i>Toluol/ Pyrazin</i>	<i>Acetonitril</i>
MWCNT-Außendurchmesser [nm]	12,8 ± 3,2	35,6 ± 5,9	48,9 ± 12,7	83,3 ± 17,8
Krümmungsgrad <i>K</i> [%]	16 ± 13	6 ± 5	4 ± 3	3 ± 2
Sublimationsrate an Ferrocen [g/min]	0,029	0,022	0,025	0,018
Ferrocen-Löslichkeit im Präkursor [mol/dm <sup>3</sup> ]	4,44	-	-	3,68

Um die Allgemeingültigkeit dieser Annahme zu überprüfen, wurde der Krümmungsgrad der bisher betrachteten N-dotierten MWCNTs mit denen von N-dotierten MWCNTs verglichen, welche mit einer Aerosol-unterstützten CVD-Methode hergestellt wurden (siehe 3.1.5). Abb. 4.12 verdeutlicht dabei, dass insbesondere die mit der AACVD-Methode hergestellten Benzylamin- und Pyrazin-MWCNTs einen deutlich höheren Krümmungsgrad aufweisen, trotz größerer Außendurchmesser, im Vergleich zu denen mit der SCVD-Methode hergestellten N-dotierten MWCNTs.

Größere MWCNT-Außendurchmesser führen demnach nicht automatisch zu einer geraden Morphologie der MWCNTs.



**Abb. 4.12:** Vergleich zweier CVD-Methoden (Sublimations- und Aerosol-unterstützte CVD) hinsichtlich des Krümmungsgrades von verschiedenen N-dotierten MWCNTs in Abhängigkeit ihrer Außendurchmesser.

Der MWCNT-Außendurchmesser selbst ist im Allgemeinen abhängig von dem Durchmesser des Katalysatorpartikels, welcher wiederum von der Katalysatorkonzentration in der Gasphase beeinflusst wird. Die Katalysatorkonzentration in der Gasphase ist weiterhin von der Sublimationsrate an Ferrocen [g/min] abhängig, welche u.a. über die Sublimationstemperatur gesteuert wird. Es gilt die Annahme, dass die Katalysatorkonzentration in der Gasphase mit zunehmender Sublimationsrate an Ferrocen steigt. Zudem könnte eine direkte Proportionalität zwischen der Größe des MWCNT-Außendurchmessers und der Katalysatorkonzentration erwartet werden. Anhand der Tab. 4.4 ist keine lineare Abhängigkeit des MWCNT-Außendurchmessers von der Sublimationsrate erkennbar. Bei einem Vergleich der Toluol- und Acetonitril-MWCNTs fällt dennoch auf, dass höhere Sublimationsraten zu eher kleineren MWCNT-Außendurchmessern führen. Wohingegen niedrigere Sublimationsraten offenbar größere MWCNT-Außendurchmesser verursachen. In dem Fall wird die Sublimationsrate an Ferrocen von dessen Löslichkeit in den C-/N-haltigen Präkursoren stark beeinflusst (Tab. 4.4). Demzufolge löst sich das unpolare Ferrocen deutlich besser im unpolaren Toluol als

in den polaren N-haltigen Verbindungen Pyrazin, Benzylamin und Acetonitril (mit steigender Polarität) [72]. Zwischen der Sublimationsrate an Ferrocen und der Polarität der Präkursoren besteht also ein direkt proportionaler Zusammenhang [73]. In Tab. 4.4 ist nur die Löslichkeit von Ferrocen in Toluol und Acetonitril aufgelistet. Die Löslichkeitswerte von Ferrocen in Benzylamin und Pyrazin sind in der Literatur nicht bekannt.

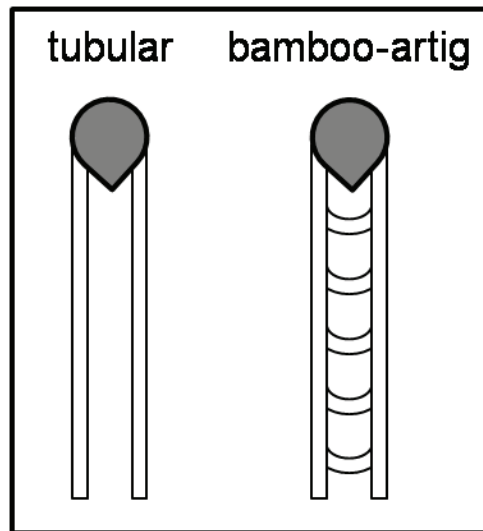
Warum der durchschnittliche Außendurchmesser der Acetonitril-MWCNTs deutlich größer ist, als der der Toluol-MWCNTs, kann wie folgt phänomenologisch erklärt werden. In Acetonitril ist die Löslichkeit von Ferrocen geringer als in Toluol. Dies führt zu einer geringeren Sublimationsrate (Tab. 4.4) und damit zu einer geringeren Konzentration der Katalysatorpartikel in der Gasphase. Trotzdem werden die Katalysatorpartikel größer und damit auch der Außendurchmesser der MWCNTs. Dies begründet sich darin, dass der Katalysatorpartikel beim MWCNT-Wachstum aus kristallinen  $\text{Fe}_3\text{C}$  besteht, welcher aus einem sofortigen Übergang von gasförmig zu fest resultiert. Im stickstofffreien Reaktionsgemisch Toluol/ Ferrocen befinden sich die Fe-Katalysatorpartikel während des MWCNT-Wachstums in einem flüssigen Zustand, welcher aus einem Übergang von gasförmig zu flüssig resultiert. Der zuletzt genannte Übergang benötigt eine weitaus geringere Keimbildungsarbeit als der Übergang gasförmig-fest. Deshalb kann postuliert werden, dass im stickstofffreien Fall die dreidimensionale Keimbildung (spontane Keimbildung) überwiegt, während in Anwesenheit von Stickstoff die zweidimensionale Keimbildung (Weiterwachsen vorhandener Keime) dominiert [74–76].

Die Morphologie der Katalysatorpartikel im Falle der undotierten und gering dotierten Benzylamin-MWCNTs wird häufig während des Wachstumsprozesses der MWCNTs verformt, da sich die Partikel in einem flüssigen Zustand befinden [58, 77, 78]. Dies führt oft zu tröpfchenartigen, konischen oder auch stäbchenförmigen Partikeln innerhalb der MWCNTs. TEM-Aufnahmen in Abb. 4.8 zeigen unterschiedliche Formen der Katalysatorpartikel, teils konisch, teils sphärisch geformt.

#### 4.1.6 MWCNT-Struktur

MWCNTs können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Häufig existieren tubulare Strukturen, wie sie in Abb. 4.13 dargestellt sind. Diese bestehen aus eine oder mehreren konzentrisch angeordneten Röhren. Bamboo-artige Strukturen zeichnen

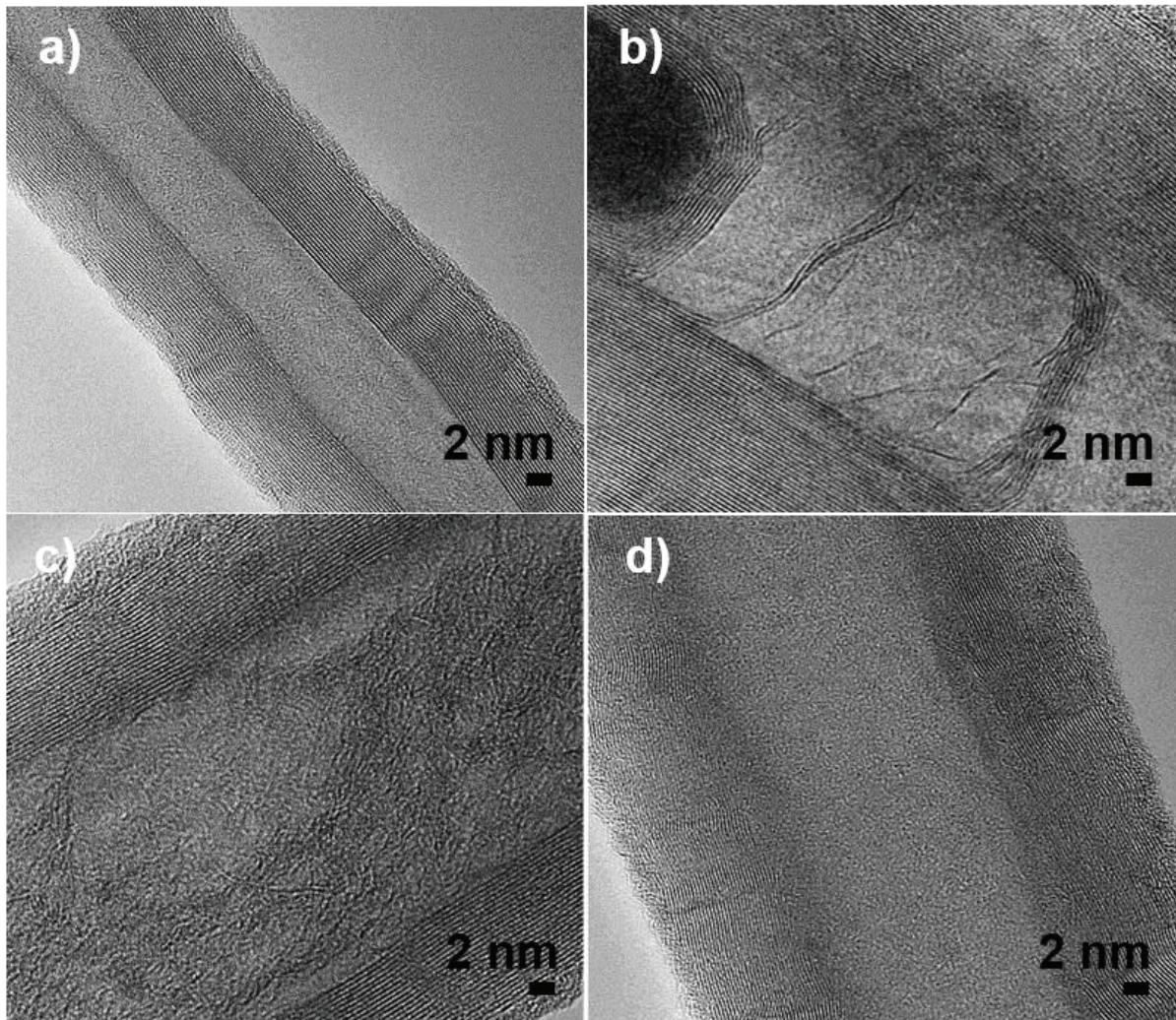
sich durch mehrere Kompartimente, bestehend aus Kohlenstoff-Wänden (Bögen), innerhalb der MWCNT, aus (Abb. 4.13).



**Abb. 4.13:** Arten von MWCNT-Strukturen.

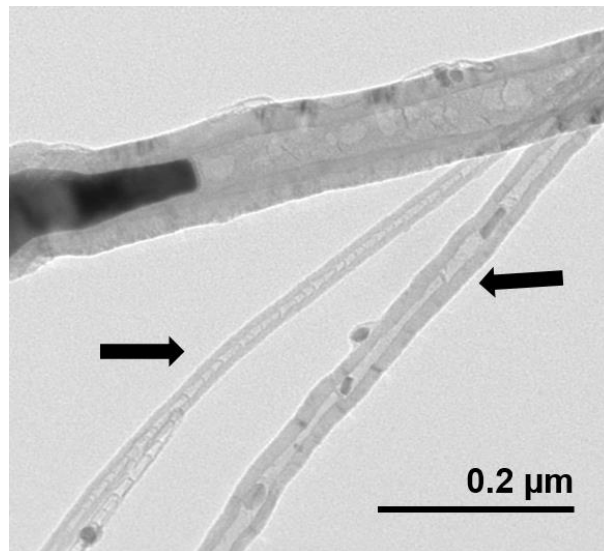
Mithilfe der TEM kann die MWCNT-Struktur exakt analysiert werden. HRTEM-Aufnahmen in Abb. 4.14 lassen erkennen, dass nur die Benzylamin-MWCNTs hauptsächlich sogenannte bamboo-artige Strukturen besitzen. Dagegen weisen die Toluol-, Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs hauptsächlich tubulare Strukturen auf. In der Literatur wurde die Bildung von bamboo-artigen Strukturen oftmals in Zusammenhang mit der Anwesenheit von Stickstoff diskutiert. Die Anwesenheit von Stickstoff während der C-Abscheidung führt zu einer Oberflächenspannung, welche wiederum zu einem „gepulsten“ Effekt führt, bei dem sich die C-/N-Oberflächenatome intermittierend von den Katalysatorpartikeln lösen [79]. Des Weiteren können auch Pentagone im C-Gitter für solche Strukturen verantwortlich sein [79]. Die MWCNT-Struktur könnte zudem von der N-Konzentration abhängig sein. Es wird angenommen, dass sich bamboo-artige Strukturen bevorzugt bei geringen N-Konzentrationen bilden, wie im Fall der Benzylamin-MWCNTs. Dagegen führen höhere N-Konzentrationen, wie es bei den Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs der Fall ist, zu tubularen Strukturen. Das ebenso undotierte MWCNTs, wie die Toluol-MWCNTs, tubulare Strukturen aufweisen, ist zudem aus zahlreichen Publikationen bekannt [76, 80].





**Abb. 4.14:** HRTEM-Aufnahmen von MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol, b) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), c) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und d) Acetonitril bei 750 °C zur Untersuchung ihrer Struktur a), c)-d) tubular und b) bamboo-artig.

Des Weiteren existiert offenbar ein Zusammenhang zwischen dem MWCNT-Außendurchmesser und der MWCNT-Struktur. Wie bereits erwähnt, weisen die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs überwiegend tubulare Strukturen auf. Allerdings sind auch einige wenige bamboo-artige Strukturen erkennbar. Bamboo-artige Strukturen sind dabei vorzugsweise bei MWCNTs mit kleinen Außendurchmessern zu finden, während MWCNTs mit größeren Außendurchmessern eher tubulare Strukturen aufweisen (Abb. 4.15). Dies konnte bisher bei allen N-dotierten MWCNTs in dieser Arbeit nachgewiesen werden.



**Abb. 4.15:** TEM-Aufnahmen zur Untersuchung der Struktur bei N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C. MWCNTs kleinerer Außendurchmesser weisen eher bambooartige Strukturen auf (gekennzeichnet durch schwarze Pfeile).

#### 4.1.7 MWCNT-Wachstum in Abhängigkeit der C-/N-/Fe-haltigen Präkursoren

##### 4.1.7.1 MWCNT-Teppichhöhe

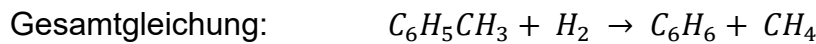
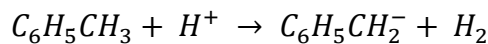
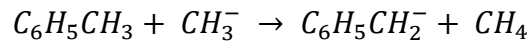
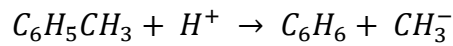
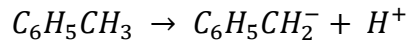
Die in den Abb. 4.6 und Abb. 4.7 dargestellten undotierten und N-dotierten MWCNT-Teppiche sowie deren korrespondierenden vereinzeltten MWCNTs nach US-Dispergierung weisen jeweils unterschiedliche Höhen sowie Längen auf. Deren arithmetische Mittelwerte sind der Tab. 4.5 zu entnehmen.

**Tab. 4.5:** MWCNT-Teppichhöhe und –Länge von undotierten und N-dotierten MWCNTs synthetisiert bei 750 °C sowie der Verbrauch der jeweiligen Präkursoren.

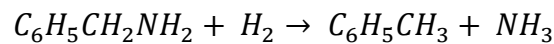
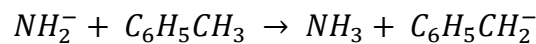
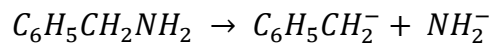
<i>Dimension</i>	<i>MWCNTs synthetisiert mit</i>			
	<i>Toluol</i>	<i>Toluol/ Benzylamin</i>	<i>Toluol/ Pyrazin</i>	<i>Acetonitril</i>
CNT-Teppichhöhe [µm]	10,0 ± 1,5	12,5 ± 2,0	20,2 ± 4,5	15,0 ± 2,5
CNT-Länge [µm]	1,2 ± 0,6	6,3 ± 1,3	11,2 ± 3,3	10,3 ± 1,9
Verbrauch Präkursor [ml]	6,2	2,5	5,0	7,0

Die MWCNT-Teppichhöhe ist hauptsächlich von der Syntheszeit und –temperatur sowie von den Zersetzungsmechanismen der C-/N-haltigen Präkursoren abhängig. Da

die ersten beiden Syntheseparameter nicht variiert werden, wird zunächst das Zersetzungsverhalten der Präkursoren diskutiert. Toluol zersetzt sich thermisch bei 690 °C-900 °C hauptsächlich in Benzol, Methan und Wasserstoff [81–83], wie anhand der folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt wird

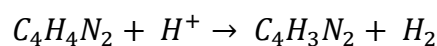
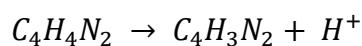


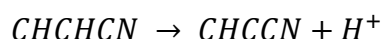
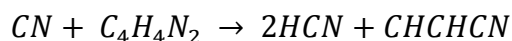
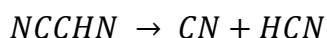
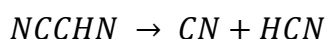
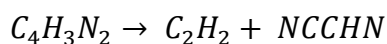
Da Benzol und Methan bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Temperaturen sehr stabile Zwischenprodukte sind, tragen diese zu einem hohen MWCNT-Teppichwachstum nicht wesentlich bei. Es resultiert eine niedrige MWCNT-Teppichhöhe, wie in Abb. 4.6 sichtbar wird. Die thermische Zersetzung des N-haltigen Präkursors Benzylamin erfolgt bei 555°C-1326°C. Da die C-N-Bindung sehr schwach ist, wird zunächst die Aminogruppe –NH<sub>2</sub> abgespalten. Es entstehen zunächst Amino- und Benzylradikale sowie Ammoniak in Gegenwart von Toluol [84].



Unter Verwendung von Wasserstoff entstehen hauptsächlich Ammoniak und Toluol, welches sich zu den stabilen Verbindungen Benzol und Methan weiter zersetzt. Die MWCNT-Teppichhöhe von den Benzylamin-MWCNTs ist demzufolge vergleichbar mit derer der Toluol-MWCNTs.

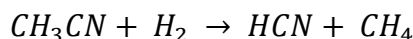
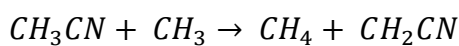
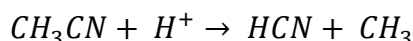
Pyrazin zersetzt sich thermisch bei ca. 760°C-997°C. Es wird zunächst ein Wasserstoffatom abgespalten, da die C-H-Bindung hier wieder die schwächste Bindung ist.





In den darauffolgenden Reaktionen entstehen u.a. Pyrazinradikale, Cyanoacetylen, Acetylen und Cyanwasserstoff [85, 86]. Dabei sind die beiden zuletzt genannten Verbindungen die Hauptprodukte aus der Zersetzung. Acetylen ist dabei hauptsächlich für das Wachstum des MWCNT-Teppichs verantwortlich.

Acetonitril zersetzt sich thermisch bei ca. 447°C-1827°C. Im ersten Schritt wird ebenso eine C-H-Bindung gespalten.



Aus den Folgereaktionen bilden sich Cyanwasserstoff und Methan [87], welche als Hauptprodukte aus der Zersetzung dienen. Im Vergleich zu den Pyrazin-MWCNTs ist die MWCNT-Teppichhöhe nur geringfügig niedriger, da Methan thermisch stabiler ist als Acetylen. Aus den Zersetzungsmechanismen der jeweiligen C-/N-haltigen Präkursoren ist erkennbar, dass die thermische Zersetzung von Pyrazin den meisten reaktiven Kohlenstoff für die MWCNT-Synthese liefert, was sich auch in der MWCNT-Teppichhöhe widerspiegelt (Tab. 4.5).

Neben den Zersetzungsmechanismen besitzt auch der Verbrauch der Präkursoren während der Synthese einen entscheidenden Einfluss auf die MWCNT-Teppichhöhe. Der Verbrauch ist dabei von dem Dampfdruck des Präkursors abhängig. Acetonitril besitzt bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 93,6 hPa<sup>1,2</sup>, welcher einen hohen Verbrauch während der Synthese und somit einen hohen MWCNT-Teppich

---

<sup>1</sup>bei 293,15 K

<sup>2</sup>NIST Standardreferenz-Datenbank 69: *NIST Chemistry WebBook*, 2016

begünstigt. Die Dampfdrücke der Reaktionslösungen Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%) sowie Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) können nur geschätzt werden, da nur die Werte für die einzelnen Präkursoren in der Literatur vertreten sind und der Dampfdruck von der Löslichkeit oder der Mischbarkeit der Präkursoren abhängt. Die Dampfdrücke dieser beiden Reaktionslösungen wurden aus zeitlichen Gründen in dieser Arbeit experimentell nicht bestimmt. Benzylamin und Pyrazin sind nur zu 30 Ma.-% in Toluol vertreten und besitzen jeweils einen deutlich niedrigeren Dampfdruck (0,6 hPa<sup>3</sup> sowie 9,2 hPa<sup>3,4</sup>) als Toluol (29,1 hPa<sup>5</sup>). Somit kann geschlussfolgert werden, dass der gesamte Dampfdruck dieser Reaktionslösungen stets niedriger ist als der von Toluol oder von Acetonitril, welcher den Verbrauch entsprechend beeinflusst.

Wie bereits erwähnt, wird angenommen, dass höhere Sublimationsraten an Ferrocen und damit höhere Konzentrationen an aktiven Katalysatorpartikeln in der Gasphase, höhere MWCNT-Teppiche begünstigen [88]. Diese Annahme kann in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, da kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Sublimationsrate und MWCNT-Teppichhöhe festgestellt werden konnte (Tab. 4.4 und Tab. 4.5).

#### 4.1.7.2 MWCNT-Länge

Als MWCNT-Länge wird die Länge einer einzelnen MWCNT bezeichnet, welche nach Dispergierung eines MWCNT-Teppichs in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten wird. Sie ist deutlich zu unterscheiden von der MWCNT-Teppichhöhe, welche aus mehreren einzeln, übereinander gestapelten MWCNTs zusammengesetzt ist. Trotz der relativ schwachen van-der-Waals Kräfte zwischen den MWCNTs innerhalb des Teppichs, können diese effektiv nur mittels US-Dispergierung voneinander getrennt werden. Dabei können zwei Effekte auftreten, welche insbesondere von US-Parametern wie Zeit und Amplitude abhängig sind. Wird eine hohe Amplitude (hohe Intensität) oder eine hohe Zeitdauer gewählt, kann dies zum Bruch innerhalb der MWCNTs führen (Abb. 4.16). Häufig werden dabei die Katalysatorpartikel herausgebrochen. Oft sind dann die MWCNTs gekürzt und es kann angenommen werden, dass die Originallängen im Teppich signifikant größer sind. Abb. 4.17 zeigt

---

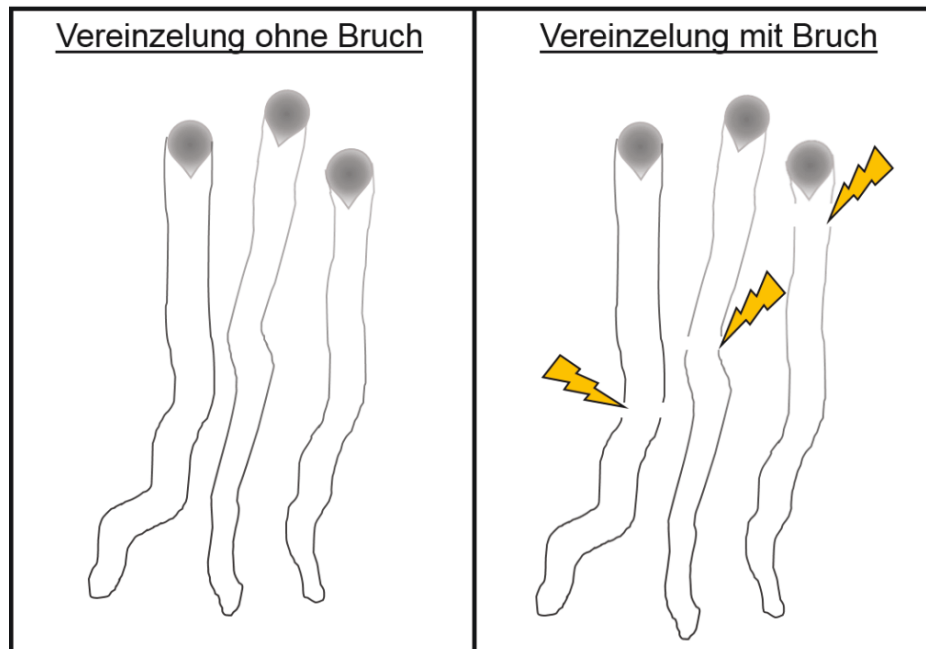
<sup>3</sup>NIST Standardreferenz-Datenbank 69: *NIST Chemistry WebBook*, 2016

<sup>4</sup>berechnet mittels Clausius-Clapeyron

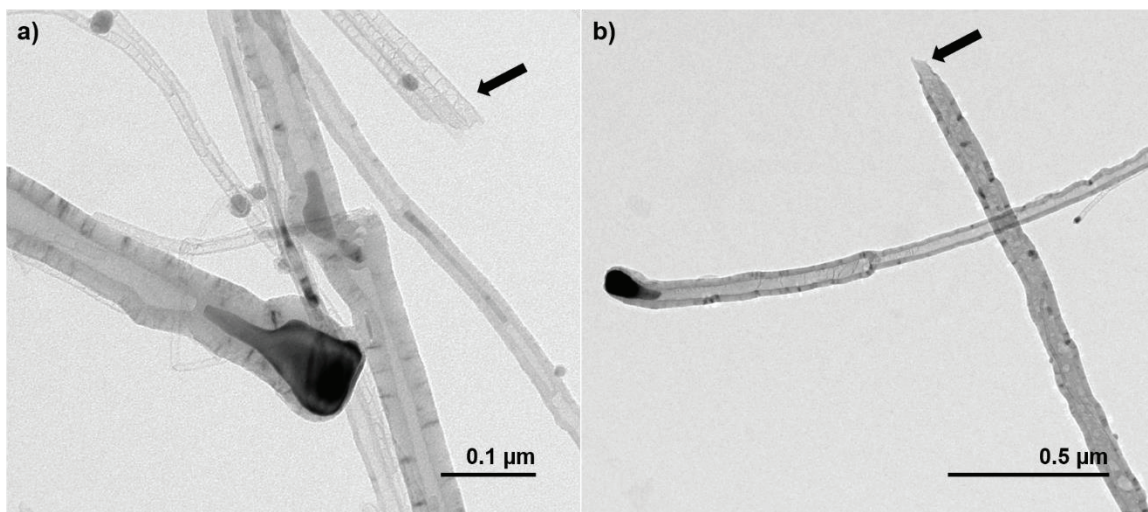
<sup>5</sup>GESTIS Stoffdatenbank, 2016



derartige gekürzte MWCNTs. Bei geeigneter Amplitude und kurzer Zeitdauer können aber die MWCNTs, möglichst ohne Bruchverhalten, voneinander getrennt werden (Abb. 4.16).



**Abb. 4.16:** Verschiedene Effekte während der Vereinzlung von CNTs mittels US-Dispergierung.



**Abb. 4.17:** TEM-Aufnahmen von Bruchstellen (gekennzeichnet durch schwarze Pfeile) an N-dotierten MWCNTs, synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C aufgrund von US-Dispergierung.

In Tab. 4.5 sind deutliche Unterschiede zwischen den MWCNT-Längen erkennbar. Die Toluol-MWCNTs weisen dabei die kleinste Einzellänge auf. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die vielen Krümmungen in der Morphologie zurückzuführen (Abb. 4.6). Die Krümmungen resultieren entweder aus einem MWCNT-Wachstum, welches

entlang mehrerer Katalysatororientierungen geschieht oder aus Defekten in dem C-Gitter, wie Pentagone oder Heptagone. Benzylamin-MWCNTs weisen ebenso einige Krümmungen und Defekte auf, welche ein häufigeres Bruchverhalten begünstigen könnten und zu kürzeren Längen führen. Dagegen weisen die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNT-Teppiche nach der Vereinzelung deutlich längere MWCNTs auf, welche deutlich weniger Krümmungen in der Morphologie besitzen im Vergleich zu den Toluol- und Benzylamin-MWCNTs. Offenbar haben die Morphologie der MWCNTs sowie Defekte in dem C-Gitter einen Einfluss auf den Vereinzelungsprozess.

## 4.2 Wachstumsmechanismen von undotierten und N-dotierten MWCNTs

Im 2.3 wurde bereits das grundlegende Wachstum von CNTs anhand verschiedener Modelle vorgestellt und soll nun in diesem Kapitel detaillierter betrachtet werden. Dazu wird die Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT mittels HRTEM untersucht, um Aussagen über eine mögliche Strukturbeziehung zwischen dem Katalysatorpartikel und den inneren CNT-Wänden zu treffen.

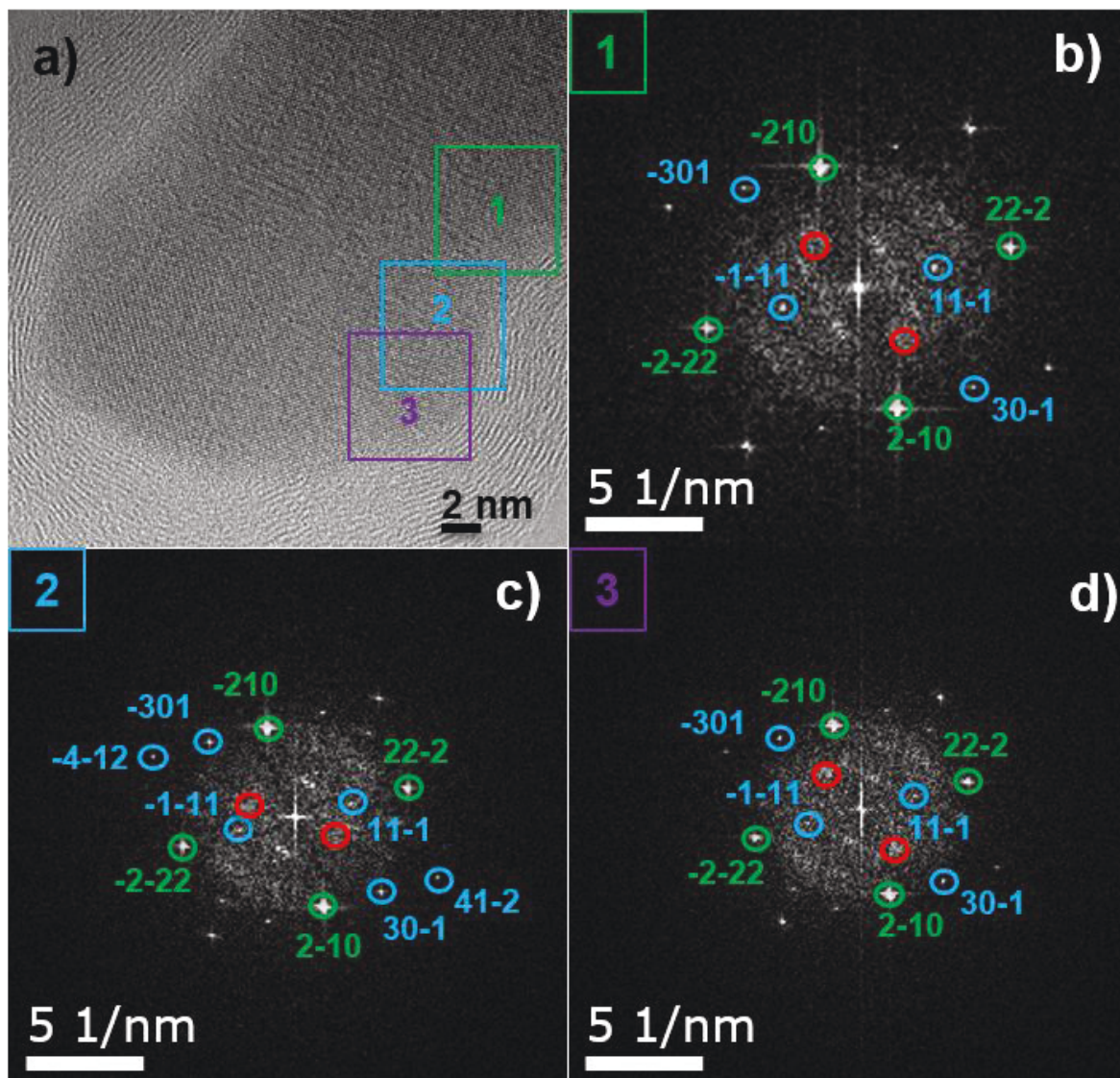
Bisher gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT beschäftigen [11–13, 89]. Koziol et al. und Pattinson et al. beschreiben eine Korrelation zwischen der Kristallstruktur von  $\text{Fe}_3\text{C}$  und den Wänden von MWCNTs. Allerdings kann, wie bereits erwähnt, aus Symmetriegründen orthorhombisches  $\text{Fe}_3\text{C}$  keine epitaktische Abscheidung von hexagonalen CNT-Wänden erlauben [58]. Infolgedessen wurde eine hexagonale dichtgepackte Fe-Schicht als direkte Grenzschicht zur MWCNT identifiziert, welche sich an der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Partikeloberfläche bildet und ein epitaktisches MWCNT-Wachstum ermöglichen kann. Die Kohlenstoffatome scheiden sich dabei bevorzugt an (111)-Grenzflächen der Fe-Zwischenschicht ab [12, 13]. Des Weiteren fand D. Pohl heraus, dass der Kohlenstoff dazu geneigt ist, auf den (111)-Grenzflächen des FePt-Partikels zu wachsen. Dabei wurde eine Pt-Anreicherung an der FePt-Partikeloberfläche festgestellt, welche die direkte Grenzfläche zu den inneren CNT-Wänden darstellt [89].

In all diesen Arbeiten konnte zwischen den Katalysatorpartikeln und den inneren CNT-Wänden eine dünne Zwischenschicht gefunden werden, welche die direkte Grenzfläche zur den CNT-Wänden darstellt. An diesen Zwischenschichten wurden bestimmte Facetten untersucht, an denen sich CNT-Wände bevorzugt abscheiden. Dabei gilt es nun in diesem Kapitel herauszufinden, ob sich die hier verwendeten MWCNTs ebenso an bestimmte Facetten des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels abscheiden, ob undotierte MWCNTs andere Facetten bevorzugen als N-dotierte MWCNTs und ob ebenso eine atomare Schicht zwischen der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikeloberfläche und den inneren CNT-Wänden gefunden werden kann.

Abb. 4.18, a zeigt HRTEM-Aufnahmen eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels an der Spitze einer Toluol-MWCNT entlang der [123]-Zonenachse. Eine solche atomare Auflösung der Grenzfläche ist nur möglich, wenn der Katalysatorpartikel hinreichend gut nahe einer Zonenachse orientiert ist. Der rechteckige Bildbereich kennzeichnet die Grenz-



fläche Katalysatorpartikel-MWCNT und dessen Fouriertransformierte ist in Abb. 4.18 (b-d) dargestellt.



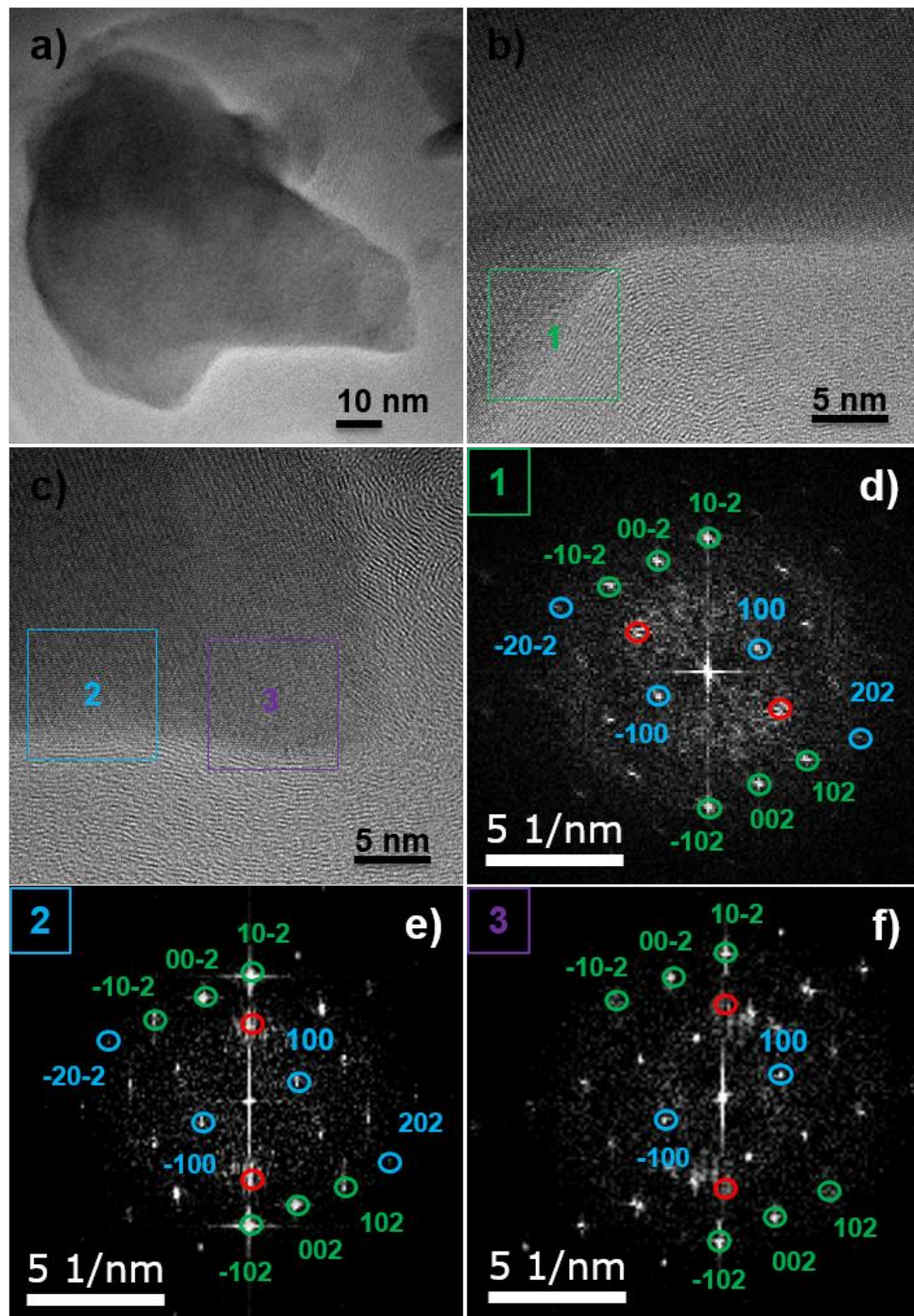
**Abb. 4.18:** a) HRTEM-Aufnahme einer undotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol bei 750 °C mit einem Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [123]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (b-d) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) zu unterschiedlichen Facetten des Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikels, bedingt durch die gekrümmte Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet.

Anhand der FFT-Aufnahmen kann nun eine mögliche Strukturbeziehung zwischen Katalysatorpartikel und MWCNT untersucht werden, indem die Orientierung der (002)-Kohlenstoff-Reflexe (rot) zu den Katalysator-Reflexen (grün: Hauptreflexe, blau: Doppelbeugungsreflexe) betrachtet wird. Sind die C-Reflexe in Richtung eines bestimmten Katalysator-Reflexes orientiert, scheidet sich der Kohlenstoff an eben dieser Facette des Katalysators ab. Es lässt sich deutlich erkennen, dass sich die

Orientierung der C-Reflexe zu den Katalysator-Reflexen stetig ändert, d. h. der C scheidet sich an unterschiedlichen Facetten, wie (-301) und (-4-12) ab. Dies lässt sich mit der gekrümmten Morphologie des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels erklären, welche unterschiedliche Orientierungen der Partikeloberfläche zur MWCNT verursacht.

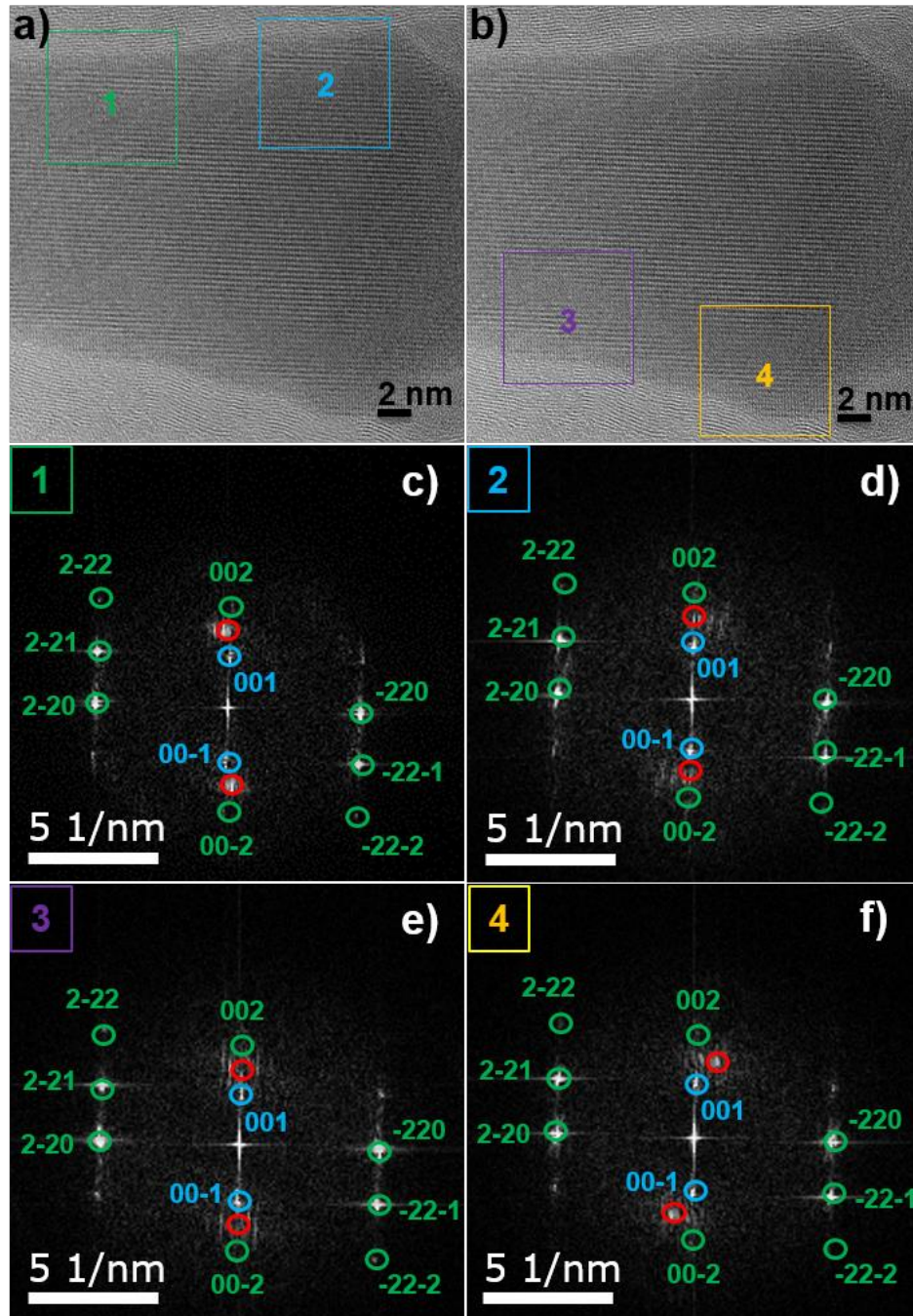
Der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze der gering N-dotierten Benzylamin-MWCNTs in Abb. 4.19 weist zum Teil eine gekrümmte und zum Teil eine ebene Oberfläche auf. Ein Vergleich der FFTs der Rechtecke an den gekrümmten und ebenen Oberflächenstellen zeigt, dass sich die Orientierung der C-Reflexe ändert aufgrund der Änderung der Katalysatorpartikelmorphologie. Am linken unteren Rand des Katalysatorpartikels sind die C-Reflexe in Richtung der (-20-2)-Katalysator-Reflexe orientiert, während diese jedoch an den ebenen Oberflächenstellen in Richtung der (10-2)-Katalysator-Reflexe orientiert sind. Dabei ändert sich die Orientierung der zuletzt genannten C-Reflexe nicht mehr, da sich auch die Morphologie des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels nicht mehr ändert.

Im Fall der Pyrazin-MWCNTs weist der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel eine konische Morphologie auf und besitzt hauptsächlich eine nahezu ebene Oberfläche (Abb. 4.20). Aufgrund dieser nahezu einheitlichen Katalysatorpartikelmorphologie ändert sich die Orientierung der C-Reflexe zu den Katalysator-Reflexen nicht wesentlich. Die C-Reflexe bleiben also in Richtung der (002)-Katalysator-Reflexe orientiert. Die geringen Schwankungen bezüglich der Orientierung der C-Reflexe resultieren aus der nicht perfekt homogenen Katalysatorpartikelmorphologie. Eine konische Morphologie sowie eine nahezu ebene Oberfläche besitzen ebenso die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel der Acetonitril-MWCNTs in Abb. 4.21. Entlang der unteren nahezu ebenen Oberfläche des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels ist keine Änderung in der Orientierung der C-Reflexe erkennbar. Die C-Abscheidung erfolgt einheitlich an den (2-20)-Grenzflächen des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels.

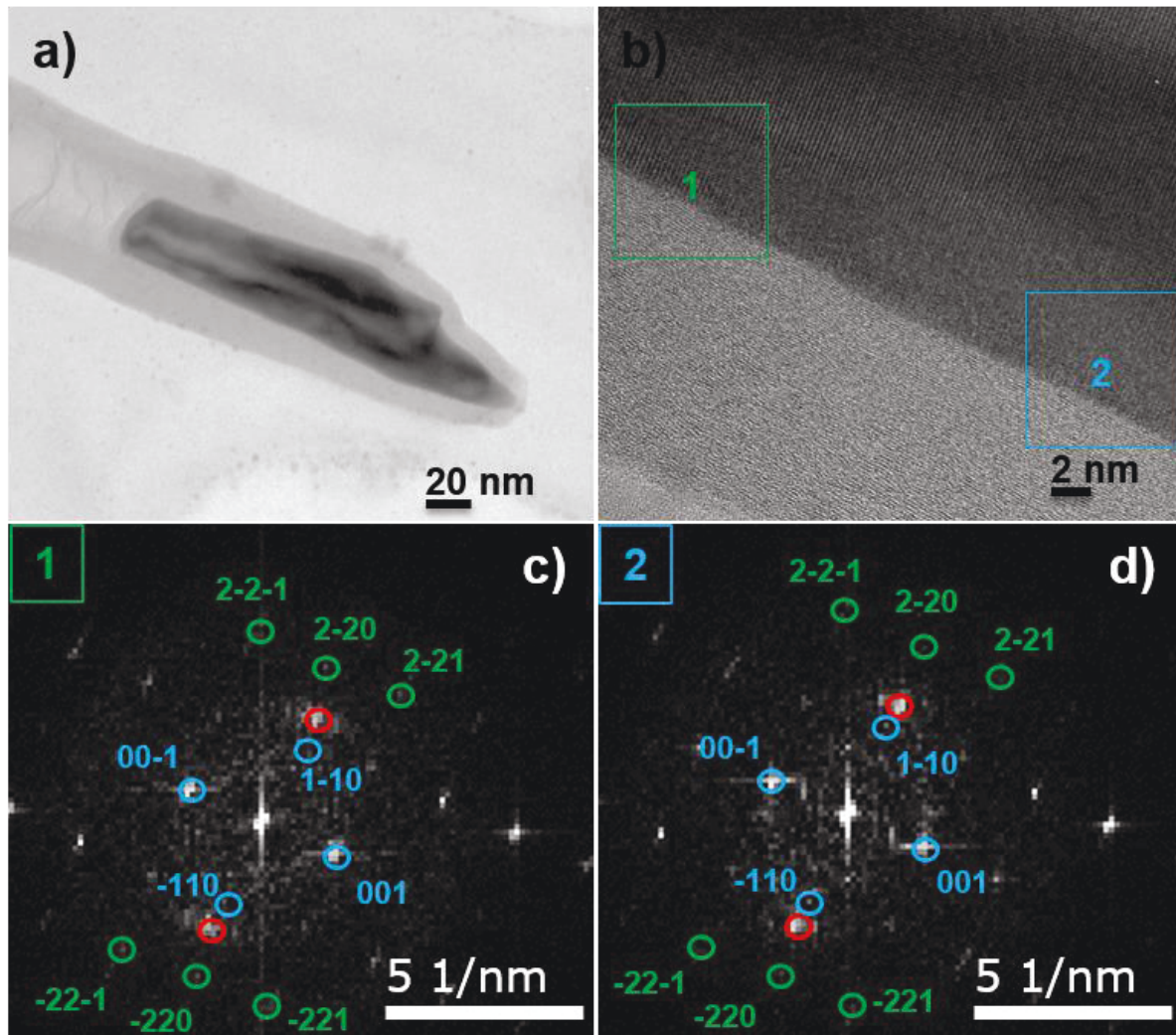


**Abb. 4.19:** a)-c) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [010]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (d-f) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) zu unterschiedlichen Facetten des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels, bedingt durch die Partikelmorphologie (gekrümmte und ebene Oberflächen). Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet.





**Abb. 4.20:** a)-b) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (c-f) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) nahezu zur selben (002)-Facette des Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikels. Geringe Schwankungen der C-Reflexe resultieren aus einer nicht perfekt homogenen Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet.



**Abb. 4.21:** a)-b) HRTEM-Aufnahmen einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Acetonitril bei 750 °C mit einem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. Die Fouriertransformierten (c-d) zeigen die Orientierungen der C-Reflexe (rot) nahezu zur selben (220)-Facette des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels. Geringe Schwankungen der C-Reflexe resultieren aus einer nicht perfekt homogenen Partikelmorphologie. Hauptreflexe sind grün und Doppelbeugungsreflexe blau gekennzeichnet.

Aus den HRTEM-Untersuchungen an der Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT ergibt sich, dass im Fall der Toluol-MWCNTs keine Strukturbeziehung zwischen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel und den inneren CNT-Wänden erkennbar ist. Aufgrund der gekrümmten Katalysatorpartikelmorphologie scheiden sich die C-Atome an verschiedenen Facetten des Katalysatorpartikels ab und führen so zu einem MWCNT-Wachstum in unterschiedlichen Orientierungen. Eine einheitlich bevorzugte C-Abscheidung an bestimmten Facetten des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels kann genauso wenig im Fall der N-dotierten MWCNTs angenommen werden. Ein Vergleich zwischen

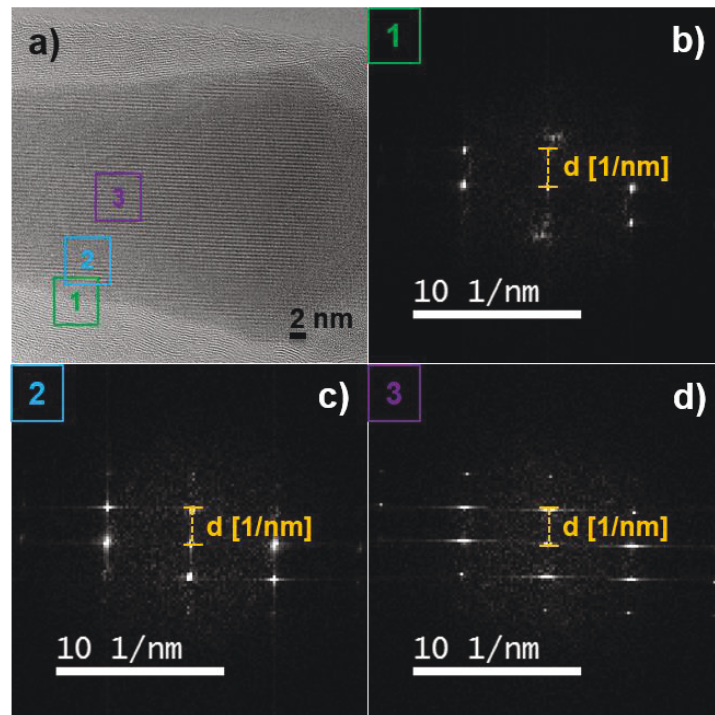
den hier verwendeten N-dotierten MWCNTs zeigt also, dass die C-Abscheidung nicht an ein und derselben Facette des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels erfolgt. Allerdings kann bei einer nahezu homogenen Katalysatorpartikelmorphologie eine konstante Orientierung der C-Reflexe zu den Katalysator-Reflexen gewährleistet werden, welche bei den Toluol-MWCNTs nicht der Fall ist.

Des Weiteren lässt sich anhand der HRTEM-Aufnahmen keine dünne Fe-Schicht zwischen dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel und den undotierten sowie jeweiligen N-dotierten MWCNTs erkennen. Bei Vorhandensein einer Fe-Schicht, müsste sich die FFT-Aufnahme bezüglich ihrer Reflexpositionen vom Inneren des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels in Richtung Grenzfläche zur MWCNT ändern, da sich das Kristallsystem von orthorhombisch zu kubisch ändert. Allerdings sind diesbezüglich keine Änderungen der Reflexpositionen in den FFT-Aufnahmen erkennbar. In den Arbeiten von D. Pohl und Pattinson et al. scheint die Schicht zwischen Katalysatorpartikel und MWCNT eine Dicke von nur 2,0 nm – 2,5 nm zu besitzen. Für den Nachweis dieser dünnen Zwischenschicht wird in den FFT-Aufnahmen zusätzlich der Abstand  $d$  [1/nm] zwischen einem Katalysator-Reflex und dem Nullreflex vermessen, wie im Fall der Pyrazin-MWCNTs in Abb. 4.22 zu sehen ist. Die Vermessung dieser Reflexe in den FFT-Aufnahmen ist die einfachste Methode zur Bestimmung von Gitterparametern anhand der HRTEM-Aufnahmen, welche bereits in [89] Anwendung fand. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass diese Methode den realen Wert des Abstandes überschätzt und keine Aussage über lokale Abweichungen in den Gitterparametern getroffen werden kann. Dies kann u.a. mit numerischen Rundungsfehlern sowie Kanteneffekten begründet werden [89, 90]. Da die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel in dieser Arbeit sehr viel größer sind, als deren verwendete Partikel, sind zumindest die Kanteneffekte vernachlässigbar. Die Überschätzung des realen Abstandes in dieser Arbeit wird viel mehr durch das händische Vermessen der Reflexe in den FFT-Aufnahmen beeinflusst, welches nicht fehlerfrei möglich ist. Allerdings sollte diese Methode zumindest für eine grobe Betrachtung sowie für einen Vergleich mit der Literatur ausreichend sein [89, 90].

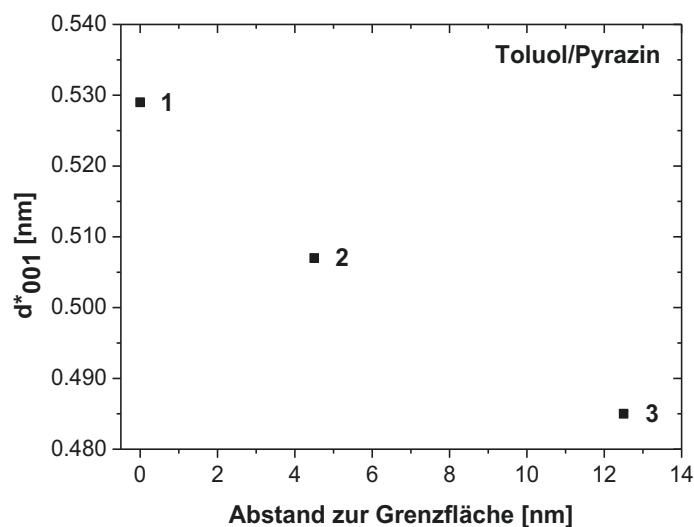
In Abb. 4.22 wurde der Abstand  $d$  zwischen dem (000)-Reflex und dem (001)-Katalysatorreflex gemessen. Anhand der FFT-Aufnahmen von der Mitte des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels zur Grenzfläche hin wird deutlich, dass sich dieser Abstand  $d$  verkleinert und sich der Gitterparameter  $d^*$  ( $= 1/d$ ) [nm] dadurch vergrößert. Es lässt



sich demnach eine signifikante Aufweitung des Gitters an der Grenzfläche zur MWCNT erkennen (Abb. 4.23).



**Abb. 4.22:** a) HRTEM-Aufnahme einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C mit einem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel an der Spitze, welches entlang der [110]-Zonenachse orientiert ist. b)-d) FFT-Aufnahmen zur Bestimmung der Gitterparameter (Beispiel:  $d_{001}$  [1/nm]).



**Abb. 4.23:** Gitterparametermessung in (001)-Richtung anhand eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels mittels FFT-Aufnahmen in Abb.4.22.

Dies führt ebenso zur Annahme, dass sich zwischen dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel und der MWCNT eine zusätzliche dünne Schicht befindet. Diese dünne Zwischenschicht besteht zu hoher Wahrscheinlichkeit aus Fe. Eine Begründung dafür liefern u.a. Kim und Sigmund [91]. Es ist bereits bekannt, dass sich zwischen  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\alpha\text{-Fe}$  sowie  $\gamma\text{-Fe}$  jeweils ein metastabiles Gleichgewicht einstellt. Dagegen herrscht ein stabiles Gleichgewicht zwischen  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  und der MWCNT. MWCNT und  $\text{Fe}_3\text{C}$  befinden sich miteinander weder im stabilen noch im metastabilen Gleichgewicht. Wenn sich nun aber  $\text{Fe}_3\text{C}$  und MWCNT zueinander im direkten Kontakt befinden, kommt es zur leichten Zersetzung von  $\text{Fe}_3\text{C}$  zu  $\gamma\text{-Fe}$  und C, insbesondere bei höheren Temperaturen ( $400^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ ). Während dieser Zersetzung bildet sich eine dünne  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht (hexagonal dicht gepackt) an der Oberfläche des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels aus und nimmt dabei die Rolle des Katalysators ein für die weitere C-Abscheidung [91]. Interessanterweise beschreiben Pattinson et al. zusätzlich, dass die Orientierung der  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht von dem darunter liegenden  $\text{Fe}_3\text{C}$  beeinflusst wird. Das heißt, die  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht besitzt dieselbe Orientierung wie der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel [13]. Die Aufweitung der Gitterparameter konnte ebenso bei allen weiteren N-dotierten sowie undotierten MWCNTs gemessen werden (siehe Anhang).

Die Existenz einer dünnen  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht zwischen dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel und den jeweiligen N-dotierten sowie auch undotierten MWCNTs kann also mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen und mittels der Vermessung der Reflexe in den FFT-Aufnahmen bestätigt werden. Es war nicht möglich, diese dünne  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht von dem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikel mittels HRTEM-Aufnahmen zu unterscheiden, wie in [12, 13] behauptet wird. Weiterhin kann diese  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht ebenso wenig mit STEM-Aufnahmen nachgewiesen werden, welche einen ordnungszahlabhängigen Kontrast liefern. Bei den STEM-Aufnahmen würden, durch das zeitintensive Abrastern, zusätzlich noch Strahlenschäden auftreten, welche die CNT-Wände zerstören [89]. Der eindeutige Nachweis einer  $\gamma\text{-Fe}$ -Schicht an der Oberfläche des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels kann auch nicht mittels EELS erfolgen, da die Analyse des  $\gamma\text{-Fe}$ -Anteils von dem Fe-Gehalt im Karbid erheblich beeinträchtigt wird.



### 4.3 Oberflächeneigenschaften verschiedener N-dotierter MWCNTs

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf den Oberflächeneigenschaften von verschiedenen N-dotierten MWCNT-Teppichen. Es wird prinzipiell angenommen, dass das Dotieren mit Stickstoff die Polarität einer sonst hydrophoben MWCNT-Oberfläche erhöht [14, 92, 93]. Im Folgenden werden die Oberflächeneigenschaften von den bisher betrachteten Benzylamin-, Pyrazin- und Acetonitril-MWCNT-Teppichen mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen sowie XPS untersucht und diskutiert. Die Ergebnisse werden weiterhin zusätzlich mittels DFT-Kalkulationen (VASP) unterstützt.

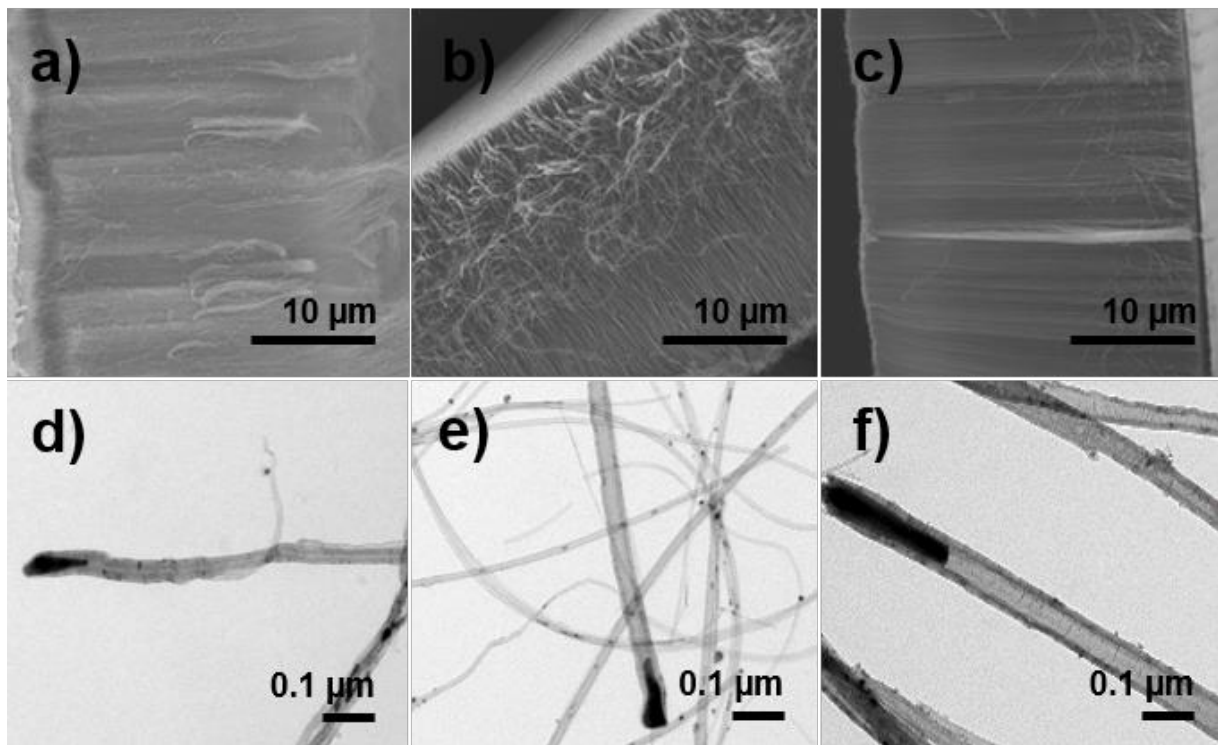
#### 4.3.1 Oberflächenrauheit

Da das Benetzungsverhalten der N-dotierten MWCNT-Teppiche von deren Oberflächenrauheit beeinflusst werden könnte, wird diese zunächst mittels AFM-Messungen untersucht. Allerdings waren die MWCNT-Teppiche nicht besonders für diese Messungen geeignet, da sie mitunter mit dem Cantilever wechselwirkten und diese so zu Störungen in der Bildaufnahme führten (siehe Anhang). Daher werden in Tab. 4.6 die Rauheitswerte der unterschiedlichen N-dotierten MWCNT-Teppichoberflächen aufgelistet und nur qualitativ diskutiert. Alle N-dotierten MWCNT-Teppiche weisen eine ähnliche Höhe auf (Abb. 4.24), um einen möglichen Substrateinfluss zu vermeiden.

Aus Tab. 4.6 ist erkennbar, dass die Benzylamin-MWCNTs eine deutlich höhere Oberflächenrauheit aufweisen als die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs. Mögliche Gründe dafür könnten ein höherer Anteil an amorphen Kohlenstoff auf der Oberfläche oder unterschiedliche Orientierungen der ausgerichteten MWCNTs sein, wie teilweise in Abb. 4.24, a erkennbar ist. Die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNT-Teppiche zeigen beide geringere, kaum voneinander zu unterscheidende Oberflächenrauheiten (Tab. 4.6 sowie Abb. 4.24, b und c).

**Tab. 4.6:** Unterschiedliche N-dotierte MWCNT-Teppichhöhen und deren Oberflächenrauheiten ( $R_{mqr}$  – mittlere quadratische Rauheit;  $R_a$  – arithmetische Mittelabweichung des Rauheitsprofils).

<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>	<i>MWCNT-Teppichhöhe [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>Oberflächenrauheit [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	
		$R_{mqr}$	$R_a$
Toluol/Benzylamin	$23,6 \pm 3,6$	0,412	0,568
Toluol/Pyrazin	$25,0 \pm 1,9$	0,054	0,260
Acetonitril	$25,0 \pm 1,6$	0,046	0,270



**Abb. 4.24:** a)-c) REM-Aufnahmen von N-dotierten MWCNT-Teppichen synthetisiert mit Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und Acetonitril (von links nach rechts) bei 760 °C und d)-f) dazugehörige TEM-Aufnahmen einzelner N-dotierter MWCNTs.

Bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen in Abb. 4.24, d-f sowie der mittels XPS gemessenen N-Konzentrationen in Tab. 4.7 fällt zudem auf, dass sich mit steigender N-Konzentration der MWCNT-Innendurchmesser vergrößert und die MWCNT-Wandstärke verringert.

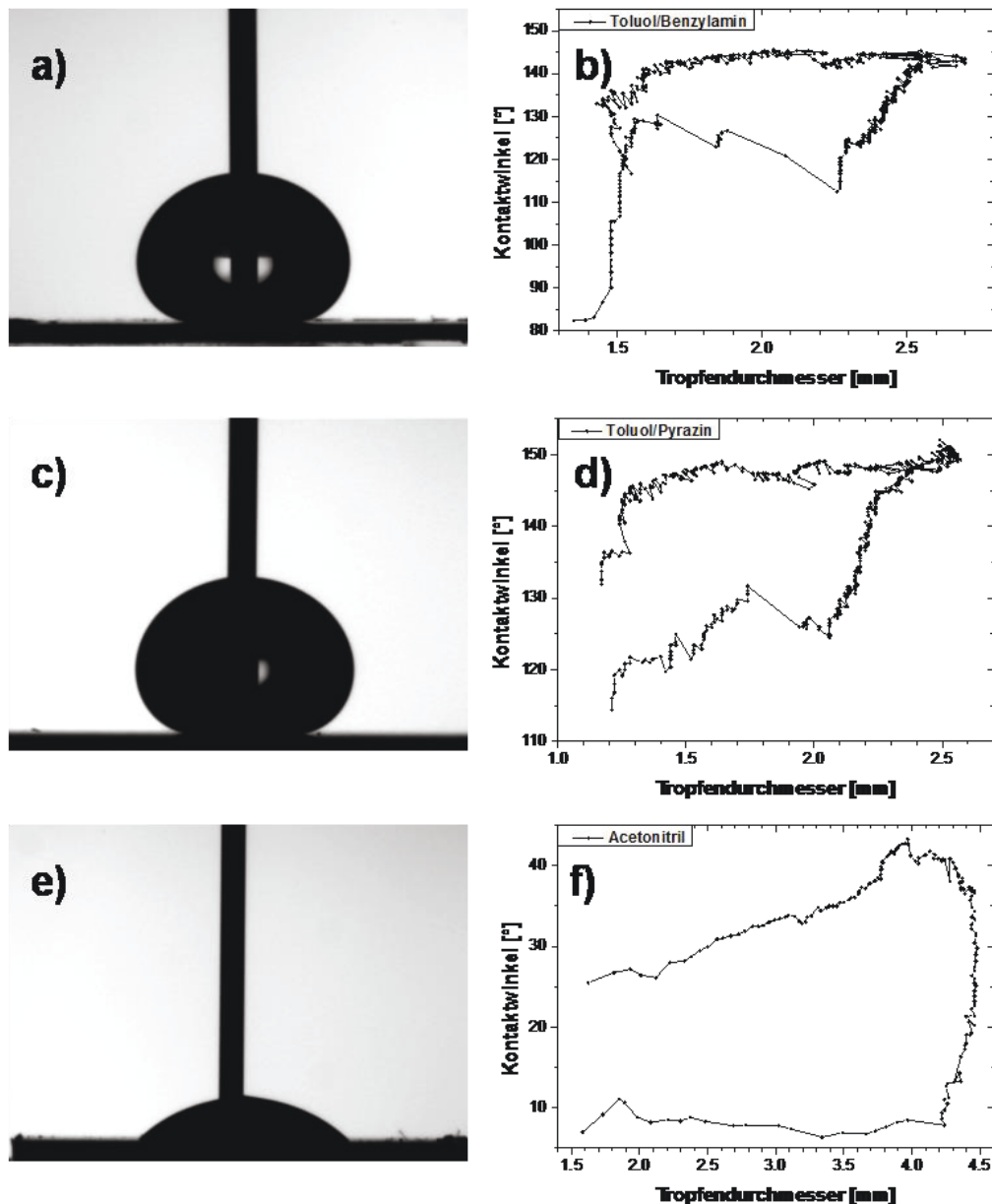
**Tab. 4.7:** Zusammenhang zwischen Innendurchmesser sowie Wandstärke von unterschiedlichen N-dotierten MWCNTs.

<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>	<i>Außendurchmesser [nm]</i>	<i>Innendurchmesser [nm]</i>	<i>Wandstärke [nm]</i>
Toluol/ Benzylamin	46,23 ± 4,38	10,36 ± 1,20	21,46 ± 1,45
Toluol/Pyrazin	73,59 ± 10,87	34,27 ± 10,94	21,10 ± 2,01
Acetonitril	148,20 ± 25,08	107,76 ± 19,75	21,01 ± 4,19

#### 4.3.2 Benetzungsverhalten

Das Benetzungsverhalten der unterschiedlichen N-dotierten MWCNT-Teppiche wurde mittels dynamischer Kontaktwinkelmessung untersucht. Abb. 4.25 zeigt Aufnahmen von Wassertropfen, welche auf die jeweiligen MWCNT-Teppichoberflächen aufgebracht wurden, sowie deren dazugehörige Graphen der Fortschritt- und Rückzugskontaktwinkel. Es lässt sich leicht erkennen, dass sich nur die Oberfläche der Acetonitril-MWCNT-Teppiche mit Wasser benetzen lässt, da der Wassertropfen einen maximalen Kontaktwinkel von ca. 70° aufweist. Dagegen konnte bei den Oberflächen der Benzylamin- und Pyrazin-MWCNT-Teppiche keine Benetzung beobachtet werden, aufgrund sehr hoher Kontaktwinkel von ca. 145°-150°. Laut Definition gelten Oberflächen mit einem Kontaktwinkel kleiner 90° als hydrophil und größer 90° als hydrophob [94–96]. Die Wassertropfen auf den Oberflächen der Benzylamin- und Pyrazin-MWCNT-Teppiche weisen zudem ebenso hohe Rückzugswinkel auf, welche deutlich mehr als 10° betragen. Im Vergleich dazu betragen die Rückzugswinkel der Wassertropfen auf den Acetonitril-MWCNT-Teppichen stets Werte unter 10°. Während des Rückzugs des Wassertropfens konnte insbesondere auf den Oberflächen der Benzylamin- und Pyrazin-MWCNT-Teppiche ein Anheften (Erhöhung des Kontaktwinkels) und Lösen (Verringerung des Kontaktwinkels) der Drei-Phasen-Kontaktlinie (Kontaktlinie zwischen Wassertropfen, MWCNT-Teppichoberfläche und umgebender Raumluft) beobachtet werden. Dieser Effekt kann durch lokale chemische und/oder morphologische Änderungen auf der Oberfläche der MWCNT-Teppiche hervorgerufen werden, welche die Wechselwirkung

zwischen Wassertropfen und MWCNT-Teppichoberfläche beeinflussen. Chemische Unregelmäßigkeiten könnten u.a. Unterschiede in der N-Konzentration bedeuten, wogegen sich morphologische Änderungen eher in der Oberflächenrauheit widerspiegeln.



**Abb. 4.25:** Dynamische Kontaktwinkelmessung. Bildaufnahmen von Wassertropfen, welche auf unterschiedliche N-dotierte MWCNT-Teppiche aufgesetzt wurden (a, c, e) und dazugehörige Daten der Fortschritt- und Rückzugswinkel (b, d, f). Von oben nach unten: Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%), Acetonitril.

Dass die Benzylamin-MWCNT-Teppiche hydrophobe Oberflächen aufweisen, kann u.a. mit der sehr geringen N-Konzentration innerhalb der Benzylamin-MWCNTs

begründet werden, welche mit  $< 0,5$  at.-% nahezu vernachlässigbar ist. Ein weiterer Grund wäre die, bereits in Tab. 4.6 erwähnte hohe Oberflächenrauheit. Mit diesen Parametern sind die Oberflächeneigenschaften der Benzylamin-MWCNT-Teppiche mit denen undotierter MWCNT-Teppiche vergleichbar. Die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNT-Teppiche weisen unterschiedliche Oberflächeneigenschaften auf, trotz ähnlicher Oberflächenrauheiten, wie in Tab. 4.6 zu sehen ist. Daher kann ein morphologischer Einfluss auf das Benetzungsverhalten der N-dotierten MWCNT-Teppichoberflächen sicher ausgeschlossen werden. Ein Einfluss des O-Gehalts auf die Polarität der MWCNT-Oberfläche kann ebenso ausgeschlossen werden, da die Pyrazin-MWCNTs eine sehr hohe O-Konzentration von 5 at.-% aufweisen und trotzdem hydrophobe Oberflächen besitzen. Der einzige Unterschied zwischen beiden MWCNT-Typen besteht in der N-Konzentration. Acetonitril-MWCNTs weisen die höchste N-Konzentration und hydrophile Oberflächen auf. Allerdings sind 2,5 at.-% N bei den Pyrazin-MWCNTs nicht zu vernachlässigen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass MWCNTs mit 2,4 at.-% N ebenso hydrophile Oberflächen aufweisen [14]. Demnach hat offenbar auch die gesamte N-Konzentration in den MWCNTs keinen signifikanten Einfluss auf das Benetzungsverhalten.

#### 4.3.3 Oberflächenzusammensetzung

Wie bereits im ersten Kapitel der Ergebnisse erwähnt, wird die N-Konzentration der jeweiligen MWCNT-Typen (Tab. 4.8) von den Zersetzungsmechanismen der C- und N-haltigen Präkursoren beeinflusst.

**Tab. 4.8:** N- und O-Konzentrationen in unterschiedlichen Präkursoren und dazugehörigem N-dotierten MWCNT-Typ.

<i>N-haltiger Präkursor</i>	<i>N-Gehalt [at.-%] Präkursor*</i>	<i>N-Gehalt [at.-%] N-MWCNT-Typ</i>	<i>O-Gehalt [at.-%] N-MWCNT-Typ</i>
Benzylamin	1,88 <sup>a</sup>	0,35	0,61
Pyrazin	6,00 <sup>a</sup>	2,21	5,02
Acetonitril	7,59	3,69	2,02

\* berechnet, <sup>a</sup> 30 Ma.-% in Toluol

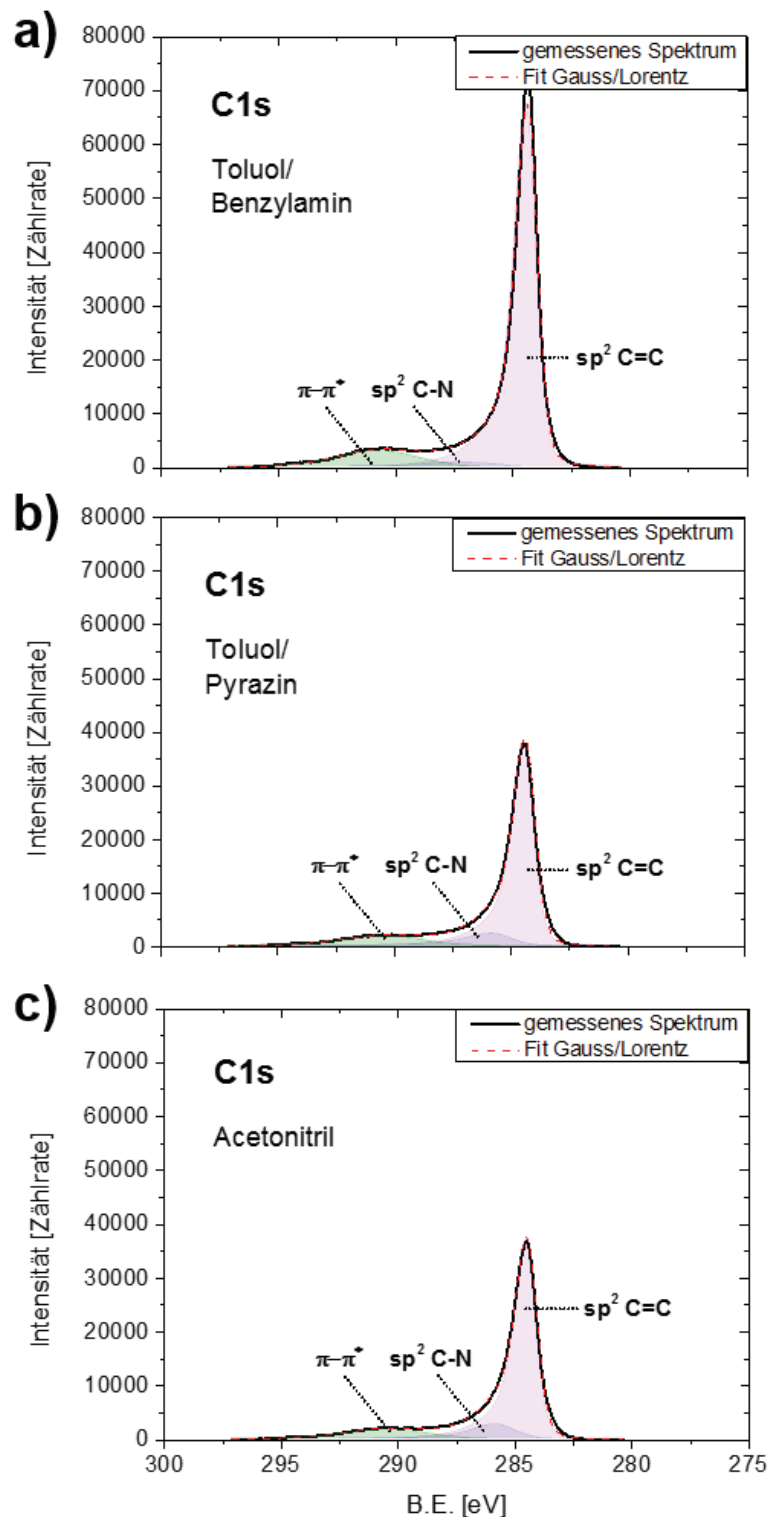
Während der thermischen Zersetzung von Pyrazin und Acetonitril entsteht unter anderem Cyanwasserstoff (HCN), wogegen die thermische Zersetzung von

Benzylamin Stickstoff in Form von Ammoniak liefert. Es wird vermutet, dass der Stickstoffeintrag effizienter ist, wenn der Stickstoff während des Zersetzungsprozesses direkt am Kohlenstoff gebunden bleibt, wie im Fall von HCN. Während der thermischen Zersetzung können sich weiterhin aktive CN-Radikale bilden, welche für den Einbau von Stickstoff im C-Gitter sehr gut geeignet sind [97]. Die Präsenz von Ammoniak und dessen weitere Zersetzung könnten dagegen den Einbau von Stickstoff im C-Gitter erschweren und führen damit, zusätzlich neben dem sehr geringen Verbrauch an Benzylamin während der Synthese (4.1.7.1), zu einer sehr geringen N-Konzentration in den MWCNTs.

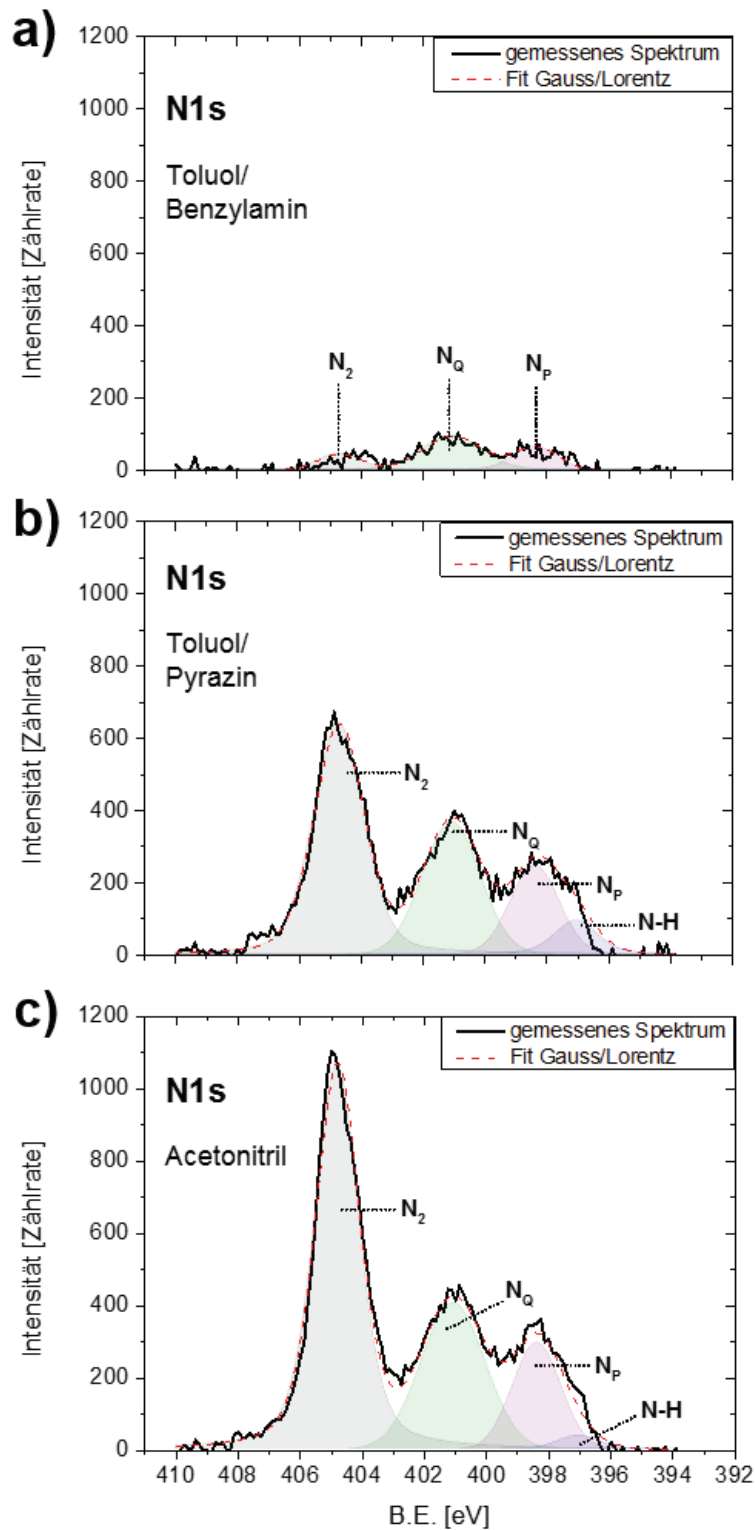
Neben der gesamten N-Konzentration könnte ebenso die Art der in der MWCNT eingebauten bzw. eingelagerten N-Bindung entscheidend sein für die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften. Die Art der N-Bindung, wie auch der C-N-Bindung kann mittels hochaufgelöster XPS aus den C1s- und N1s-Spektren entnommen werden (Abb. 4.26 und Abb. 4.27). Unter Anwendung der Gauss/Lorentz-Funktionen wurden die überlagerten Peak-Übergänge numerisch analysiert. Dabei kann das C1s-Spektrum (Abb. 4.26) in drei einzelne Peaks aufgetrennt werden, deren Anteile in Tab. 4.9 zu sehen sind. Zu diesen drei Peaks zählen die  $sp^2$ -hybridisierten C=C- und C-N-Bindungen bei 284,4 eV und 285,8 eV sowie  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge in aromatischen Verbindungen bei 290,4 eV [14]. Anhand der Tab. 4.9 ist klar erkennbar, dass sich mit steigender N-Konzentration der Anteil an C-N-Bindungen erhöht, wobei sich der Anteil an C=C-Bindungen verringert, da der Kohlenstoff im Gitter zunehmend durch Stickstoff ersetzt wird.

Die jeweiligen N1s-Spektren können nach Anwendung derselben Funktionen zunächst in drei große Peaks aufgetrennt werden (Abb. 4.27). Dazu zählen im C-Gitter eingebauter pyridinisch (398,3 eV–398,8 eV) und graphitisch (400,9 eV–401,5 eV) gebundener Stickstoff ( $N_P$  und  $N_Q$ ) sowie ein dritter Peak, dessen Zusammensetzung nachfolgend diskutiert wird, bei 404,6–405,0 eV [14]. Ein weiterer vierter Peak konnte nur bei den Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs bei 397,0 eV analysiert werden, welcher vermutlich aus einer thermisch nicht zersetzten N-H-Bindung resultiert und einen tetraedrisch an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff gebundenen Stickstoff beschreibt [98]. Die Zusammensetzung des Peaks bei ca. 405 eV wurde in der Literatur oft diskutiert. Zum einen kann der Peak als molekularer Stickstoff ( $N_2$ ) definiert werden, welcher sich im Hohlraum der MWCNT befindet oder interkaliert zwischen den CNT-Wänden

vorliegt [99]. Andererseits kann es sich auch um chemisorbierte  $\text{--NO}_x$ -Verbindungen handeln, wie  $\text{--NO}_2$  oder in Form von pyridinisch gebundenes  $\text{--NO}_x$  [100–103].



**Abb. 4.26:** Hochaufgelöste XPS-Spektren in C1s-Regionen verschiedener N-dotierter MWCNTs, synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 760°C, gefittet mit Gauss/Lorentz Funktion.



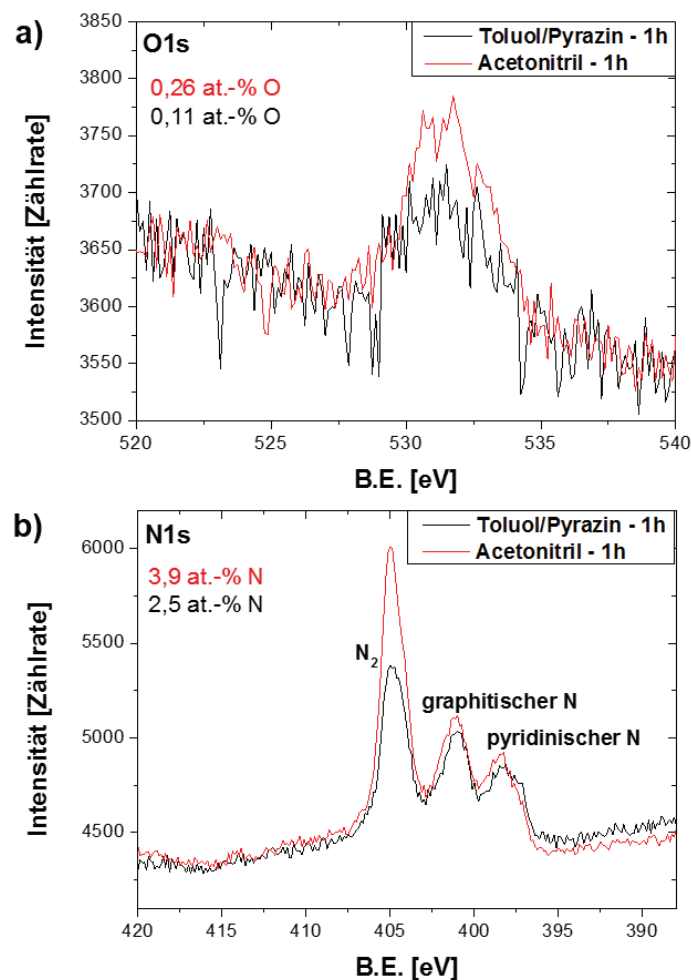
**Abb. 4.27:** Hochaufgelöste XPS-Spektren in N1s-Regionen verschiedener N-dotierter MWCNTs, synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 760°C, gefittet mit Gauss/Lorentz Funktion.



**Tab. 4.9:** Konstitution, Konfiguration von C-Bindungen und deren prozentualen Anteile analysiert anhand der C1s-Spektren verschiedener N-dotierter MWCNTs.

<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>	<i>Peak-Fläche (%)</i>		
	$sp^2$ C=C	$sp^2$ C-N	$\pi$ - $\pi^*$
Toluol/Benzylamin	84,4	3,3	12,3
Toluol/Pyrazin	76,0	10,4	13,6
Acetonitril	74,9	11,7	13,4

Um diesen Peak nun eindeutig definieren zu können, wurden die N1s- und O1s-Spektren von frisch synthetisierten Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs (maximal 1 h an Luft ausgesetzt) gemessen, wie in Abb. 4.28 dargestellt.



**Abb. 4.28:** Hochaufgelöste XPS-Spektren in O1s- und N1s-Regionen N-dotierter MWCNT-Teppiche, synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und Acetonitril bei 760°C (max. 1 h an Luft).

Anhand der sehr geringen O-Konzentration in beiden N-dotierten MWCNT-Typen kann verdeutlicht werden, dass es sich bei dem Peak bei 405 eV nicht um  $\text{-NO}_x$ -Verbindungen handeln kann. Gemessene O-Konzentrationen unterhalb von 0,5 at.-% gelten als vernachlässigbar. Der Peak kann also mit hoher Sicherheit als molekularer Stickstoff identifiziert werden. Die Anwesenheit von pyrrolisch gebundenem Stickstoff konnte während der gesamten Messungen nie bestätigt werden.

Grundsätzlich verhält sich der im C-Gitter eingebaute Stickstoff wie ein Elektronen-Donator, aufgrund seines zusätzlichen Valenzelektrons im Vergleich zum Kohlenstoff. Einige dieser gemessenen N-Bindungen, wie pyridinisch und graphitisch gebundener Stickstoff, sind insbesondere dafür bekannt, die Polarität von MWCNT-Oberflächen zu erhöhen. Pyridinisch gebundener Stickstoff besitzt ein lokalisiertes Elektronenpaar und einen stark basischen Charakter [14]. Graphitisch gebundener Stickstoff ermöglicht einen Elektronentransfer aufgrund seiner kationischen Struktur [14, 54]. Die beiden genannten N-Bindungen könnten demnach die lokale  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände beeinflussen und dadurch eine polare MWCNT-Oberfläche begünstigen.

Anhand der Tab. 4.10 ist erkennbar, dass die Benzylamin-MWCNTs auf dem ersten Blick zwar höhere Anteile an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff aufweisen im Vergleich zu den Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs, diese polaren N-Bindungen jedoch nicht die Oberflächenpolarität erhöhen aufgrund der vernachlässigbar geringen gesamten N-Konzentration. Aus diesem Grund werden die Oberflächeneigenschaften der Benzylamin-MWCNTs nachfolgend nicht mehr diskutiert. Die Anteile an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff bei den Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs sind kaum voneinander zu unterscheiden. Da sich allerdings die Oberflächeneigenschaften dieser beiden zuletzt genannten MWCNT-Typen signifikant voneinander unterscheiden (Abb. 4.25), können die polaren Eigenschaften des pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoffs nicht mehr zur Erklärung dieser unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften herangezogen werden. Genau genommen besitzen die Pyrazin-MWCNTs in Tab. 4.10 sogar einen leicht höheren Anteil der vermeintlich polaren N-Bindungen im Vergleich zu den Acetonitril-MWCNTs, sind jedoch bezüglich ihrer Oberfläche hydrophob.

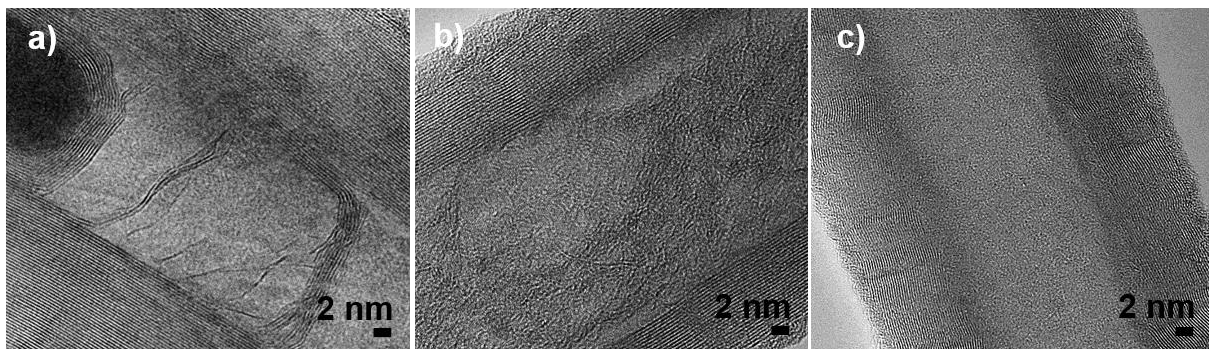
**Tab. 4.10:** N-Bindungen und deren Anteile analysiert anhand der N1s-Spektren verschiedener N-dotierter MWCNTs.

<i>MWCNT-Typ synthetisiert mit</i>	<i>Peak-Fläche (%)</i>			
	$sp^3$ C-N	N <sub>P</sub>	N <sub>Q</sub>	N <sub>2</sub>
Toluol/Benzylamin	0,0	26,6	54,7	18,6
Toluol/Pyrazin	6,4	16,1	28,3	49,2
Acetonitril	2,0	14,4	26,2	57,4

Unter Berücksichtigung der chemischen Bindungen im Fall des pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoffs sowie der daraus resultierenden elektronischen Zustände wird deutlich, dass zumindest pyridinisch gebundener Stickstoff kein wirklicher Elektronen-Donator sein dürfte. Einzig graphitisch gebundener Stickstoff erzeugt einen direkten Dotierungszustand im C-Gitter. Eine Erklärung dafür liefern u.a. Robertson und Davis [104]. In einem CNT-Netzwerk besitzt das Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen für die Bindung zu benachbarten C-Atomen – drei dieser Valenzelektronen werden für  $\delta$ -Bindungen und das vierte davon für die  $\pi$ -Bindung des aromatischen Sechsrings verwendet. Stickstoff besitzt im Vergleich zum Kohlenstoff ein zusätzliches Valenzelektron. Im Fall des pyridinisch gebundenen Stickstoffs werden zwei Valenzelektronen für die  $\delta$ -Bindungen verwendet, zwei weitere befinden sich in einem planaren, nicht-bindenden  $sp^2$ -Hybridorbital und das fünfte Valenzelektron wird für die  $\pi$ -Bindung im aromatischen Ring verwendet. Wird der Stickstoff graphitisch eingebaut, werden drei Valenzelektronen für die  $\delta$ -Bindungen und eines davon für die  $\pi$ -Bindung im aromatischen Ring verwendet. Das fünfte Valenzelektron kann für keine weitere Bindung mehr verwendet werden und befindet sich delokalisiert über dem graphitischen Netzwerk (in einem  $\pi^*$ -Orbital). Da das letzte Elektron weder für eine  $\delta$ - noch für eine  $\pi$ -Bindung verwendet werden kann, trägt dieses also zu einem direkten Dotierungszustand bei [93, 105–108].

Den einzigen signifikanten Unterschied zwischen den Oberflächeneigenschaften der Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs stellt der Anteil des molekularen Stickstoffs dar. Dieser ist in den Acetonitril-MWCNTs signifikant höher vertreten als in den Pyrazin-

MWCNTs und dessen Anteil ist ebenso deutlich höher als die Anteile an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff. Molekularer Stickstoff ist dabei, ebenso wie pyridinisch und graphitisch gebundener Stickstoff, bevorzugt im Inneren der MWCNT bzw. zwischen den inneren CNT-Wänden präsent [99, 109–113]. Mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV beträgt die Eindringtiefe in der MWCNT-Probe ca. 5 nm. Da die Wandstärke der Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs ca. 18-25 nm und 15-20 nm beträgt, kann die Präsenz von interkalierten molekularen Stickstoff ebenso in Richtung äußerer CNT-Wände vermutet werden. Wäre N<sub>2</sub> tatsächlich nur zwischen den inneren CNT-Wänden wiederzufinden, so hätte dieser in der Arbeit nicht detektiert werden können. Die Interkalation von N<sub>2</sub> zwischen den CNT-Wänden besitzt keinen Einfluss auf den Abstand zwischen den CNT-Wänden, welcher oft als 0,34 nm angegeben wird [114–117]. Anhand der HRTEM-Aufnahmen in Abb. 4.29 sind keine signifikanten Unterschiede in den Abständen zwischen den CNT-Wänden erkennbar. Der durchschnittliche Abstand zwischen den CNT-Wänden der Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs beträgt jeweils 0,318 nm und 0,313 nm und zeigt damit keinen signifikanten Unterschied auf.



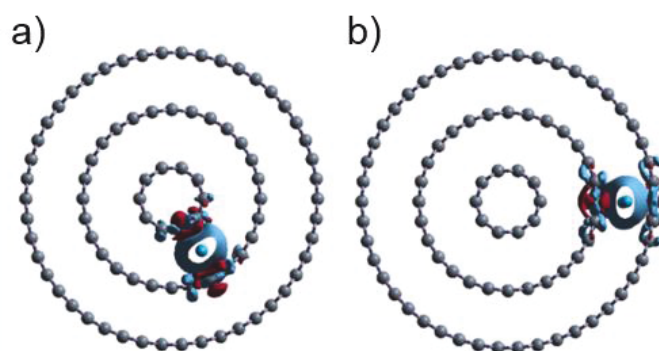
**Abb. 4.29:** HRTEM-Aufnahmen (300 keV, Titan<sup>3</sup> 80-300, FEI) verschiedener N-dotierter MWCNTs synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 750 °C.

#### 4.3.4 DFT-Kalkulation der Oberflächeneigenschaften verschiedener N-dotierter CNT-Modelle

Wie bereits erwähnt, sind die Anteile an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff in den Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs nicht voneinander unterscheidbar und tragen auch nicht zu einer Erhöhung der Oberflächenpolarität bei. Daher steht im Folgenden zunächst der, zwischen den CNT-Wänden interkalierte, molekulare

Stickstoff im Fokus. Molekularer Stickstoff selbst ist ein ungeladenes Molekül. Allerdings kann dessen Elektronendichte ebenso die  $\pi$ -Elektronendichte der umgebenden CNT-Wände und somit das elektrische Potential beeinflussen. Um zunächst den grundsätzlichen Einfluss von molekularem Stickstoff auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände darzustellen, wurden DFT-Kalkulationen unter Verwendung von VASP durchgeführt, wie in 3.2.9 beschrieben wurde.

Um diese DFT-Kalkulationen durchführen zu können, wurden vereinfachte CNT-Modelle generiert. Prinzipiell gilt hierbei, dass mit steigender Anzahl an CNT-Wänden, die in dieser Arbeit synthetisierten MWCNTs umso exakter repräsentiert werden. Allerdings stellt sich die Frage, wie viele CNT-Wände notwendig sind, um den grundsätzlichen Einfluss verschiedener N-Bindungszustände sowie –Konzentrationen auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände eindeutig darzustellen. In Abb. 4.30 wird der Einfluss eines einzigen  $N_2$ -Moleküls auf die  $\pi$ -Elektronendichte der umgebenden Wände eines dreiwandigen Kohlenstoffnanoröhren (TWCNT)-Modells  $(5,0)@(14,0)@(23,0)$  dargestellt.



**Abb. 4.30:** Isooberfläche von Ladungsdichten eines TWCNT-Modells  $(5,0)@(14,0)@(23,0)$  dotiert mit  $N_2$ , interkaliert zwischen a) den inneren und b) äußeren CNT-Wänden (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen).

Befindet sich molekularer Stickstoff zwischen den inneren CNT-Wänden, so beeinflusst dieser nur die  $\pi$ -Elektronendichte der inneren und äußeren Wandoberfläche der  $(5,0)$ -Röhre sowie die innere und äußere Wandoberfläche der  $(14,0)$ -Röhre. In dem Fall ist eine Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte von den CNT-Wänden in Richtung des Stickstoffmoleküls deutlich erkennbar. Daraus folgen eine Elektronenanreicherung (blau) am Stickstoffmolekül sowie ein Elektronenverlust (rot) an der entsprechenden CNT-Wandoberfläche. Die  $\pi$ -Elektronendichte der äußersten

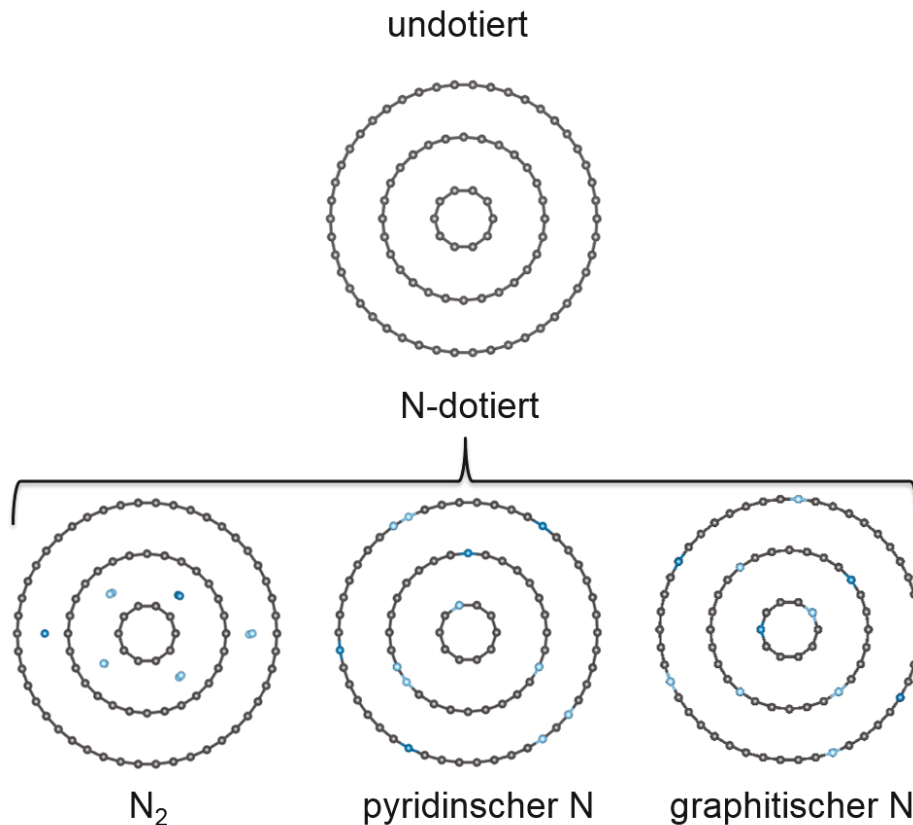
CNT-Wand bleibt unverändert. Wenn sich das Stickstoffmolekül zwischen den äußeren CNT-Wänden befindet, so beeinflusst dieses nur die  $\pi$ -Elektronendichte der inneren und äußeren Wandoberfläche der (14,0)-Röhre sowie die innere und äußere Wandoberfläche der äußersten (23,0)-Röhre, nicht jedoch die innerste CNT-Wand. Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Interkalation von  $N_2$  nur die  $\pi$ -Elektronendichte der umgebenden CNT-Wände beeinflusst. In dem Fall würde ein zweiwandiges CNT-Modell nicht ausreichen, um z.B. den Einfluss von N-Bindungszuständen, welche vorzugsweise in den inneren CNT-Wänden vorzufinden sind, auf die Oberflächenpolarität einer CNT zu untersuchen. Ein CNT-Modell mit mehr als drei Wänden kann aufgrund der limitierten Ressourcen nicht verwendet werden. Demnach sind drei CNT-Wände ausreichend, um einen grundsätzlichen Einfluss der N-Dotierung auf die Oberflächenpolarität der CNTs darzustellen und zu diskutieren.

Nachfolgend werden undotierte und verschiedene N-dotierte TWCNT-Modelle betrachtet (Abb. 4.31). Dabei weisen die N-dotierten TWCNT-Modelle neben molekularen Stickstoff auch pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff sowie zwei unterschiedliche N-Konzentrationen auf. Die N-Moleküle sowie –Atome in hellblau kennzeichnen eine N-Konzentration von 3,0 at.-%, welche sich zusammen mit den N-Molekülen sowie –Atomen in dunkelblau auf 4,5 at.-% erhöht. Molekularer Stickstoff befindet sich parallel zu den CNT-Wänden, da dies energetisch günstiger ist, als dessen Orientierung senkrecht zu den CNT-Wänden [109]. Im Gegensatz dazu, ist pyridinisch sowie graphitisch gebundener Stickstoff direkt im C-Gitter eingebaut. Dabei führt, wie bereits in 2.4 und 4.1.3 beschrieben, nur der pyridinisch gebundene Stickstoff zu Defekten im C-Gitter.

Die berechneten Gesamtladungsdichten der undotierten sowie N-dotierten TWCNT-Modelle sind als Isooberflächen in Abb. 4.32 dargestellt. Aufgrund der gekrümmten TWCNT-Oberfläche, besitzt die äußere Wandoberfläche des undotierten TWCNT-Modells eine höhere  $\pi$ -Elektronendichte im Vergleich zur inneren (Abb. 4.32, a). Diese Elektronendichte verringert sich mit steigendem Wanddurchmesser, welcher mit einer geringeren Krümmung einhergeht. Bei kleinen Wanddurchmessern ist die  $\pi$ -Elektronendichte am höchsten [33].

Wie bereits in Abb. 4.30 dargestellt, verursacht insbesondere die Interkalation von molekularen sowie ebenso der Einbau von pyridinisch gebundenem Stickstoff eine

Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte in Richtung des Stickstoffmoleküls sowie -atoms (Abb. 4.32, b, c). Daraus folgt eine signifikante Elektronenanreicherung (blau) an der jeweiligen N-Bindung sowie ein Elektronenverlust (rot) an der CNT-Wandoberfläche, wie er in Abb. 4.32 (e, f) insbesondere nach Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells von der Gesamtladungsdichte der jeweiligen N-dotierten TWCNT-Modelle beobachtet werden kann.

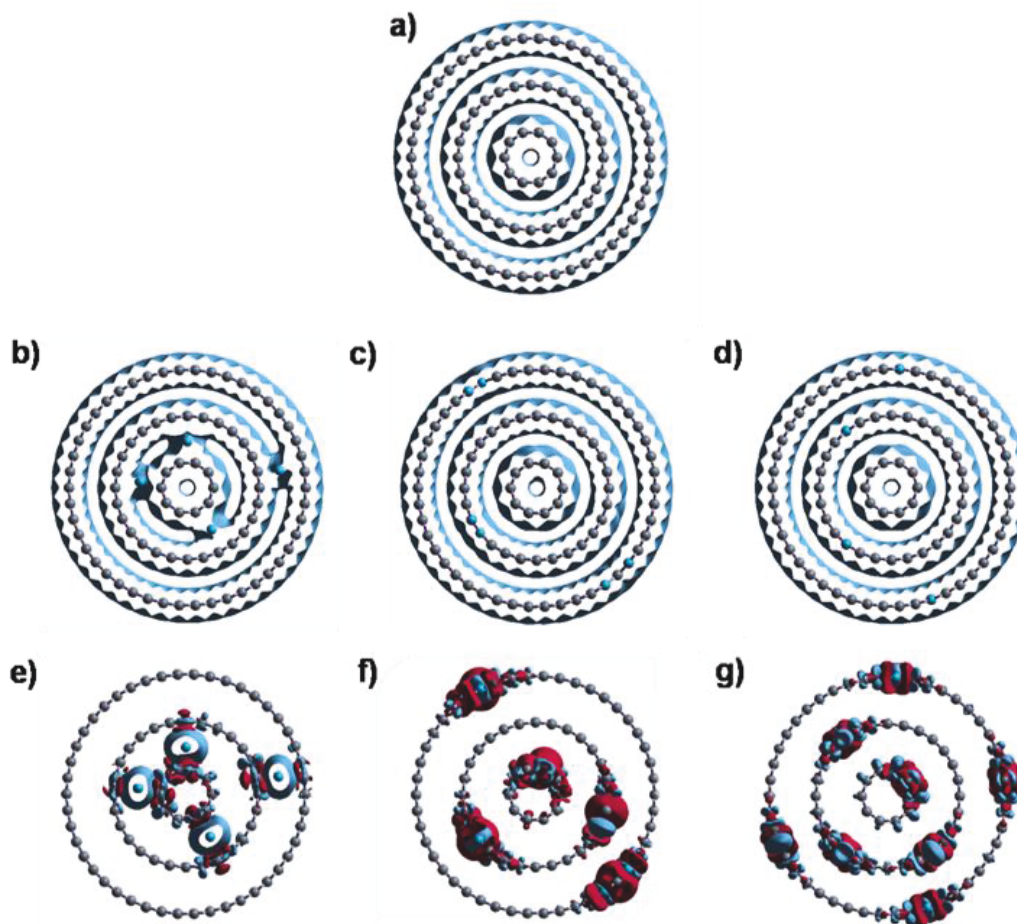


**Abb. 4.31:** TWCNT-Modelle (5,0)@(14,0)@(23,0) undotiert (C-Atome in grau) sowie dotiert mit unterschiedlichen N-Bindungen (molekular, pyridinisch, graphitisch) und –Konzentrationen (hellblau: 3,0 at.-% N, dunkelblau: 4,5 at.-% N)

Die Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte zum Stickstoff hin lässt sich mit der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Kohlenstoff erklären. Der Einbau von graphitisch gebundenen Stickstoff (Abb. 4.32, d) besitzt zunächst keinen signifikanten Einfluss auf die  $\pi$ -Elektronendichte. Während die Interkalation von molekularen N nur die  $\pi$ -Elektronendichte der umgebenden Röhren beeinflusst, verursacht pyridinisch eingebauter Stickstoff nur einen Elektronenverlust an den benachbarten C-Atomen, ohne dabei die umgebenden Röhren zu beeinflussen. Da pyridinisch gebundener Stickstoff Leerstellen im C-Gitter erzeugt, welche kein  $p_z$ -Orbital aufweisen [93], stellen



diese Leer- bzw. Fehlstellen zusätzlich einen Elektronenverlust dar. Ein Elektronenverlust an benachbarten C-Atomen lässt sich ebenso bei graphitisch gebundenen Stickstoff beobachten, allerdings erst nach der Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells (Abb. 4.32, g). Dabei ist dieser Elektronenverlust geringer im Vergleich zum pyridinisch eingebauten Stickstoff. Wie zuvor erwähnt, sind die hier betrachteten N-Bindungen bevorzugt in den inneren CNT-Wänden zu finden.



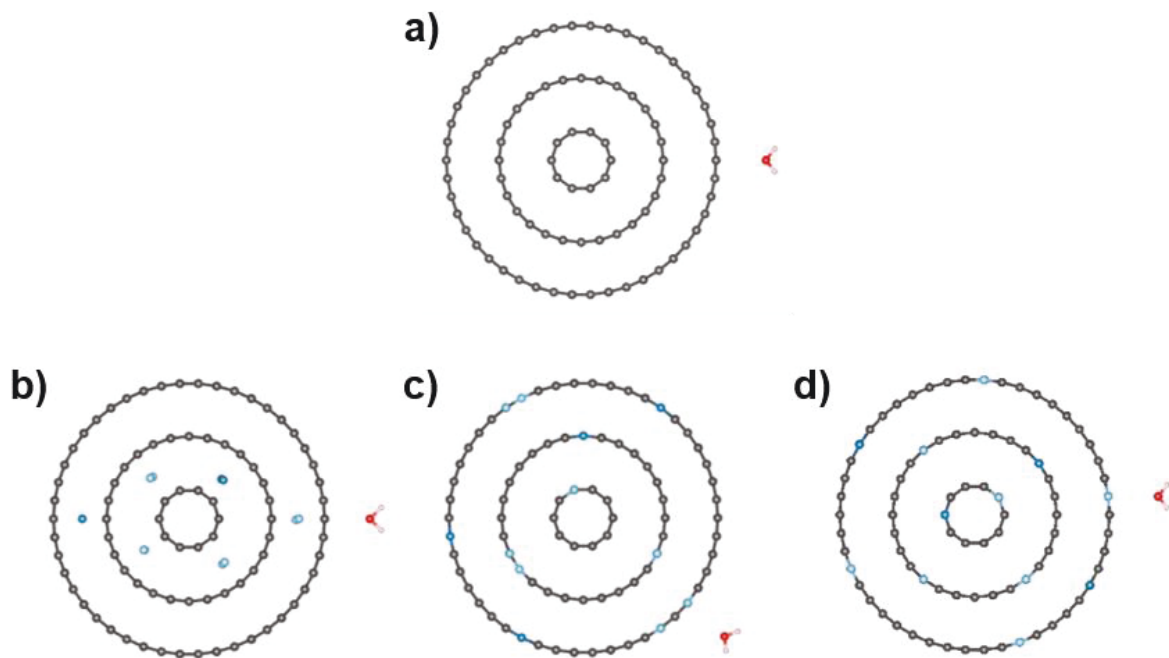
**Abb. 4.32:** Isooberfläche von Gesamtladungsdichten eines TWCNT-Modells (5,0)@(14,0)@(23,0), a) undotiert; b-d) N-dotiert (3.0 at.-% N): b – N<sub>2</sub>, c – pyridinisch gebundener N, d – graphitisch gebundener N; e-g) Ladungsdichten nach Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen).

Da die Anteile an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff gegenüber dem molekularen N deutlich geringer ausfallen, ist auch die Wahrscheinlichkeit deren Existenz in Richtung äußerer CNT-Wände geringer. Aufgrund der hohen Konzentration an molekularen N kann daher angenommen werden, dass nur dieser



die delokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte der äußersten CNT-Wände signifikant beeinflusst [118].

Um zusätzlich die Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessungen zu verifizieren, wurde die Adsorptionsenergie eines Wassermoleküls in Oberflächennähe der in Abb. 4.33 dargestellten undotierten und verschiedenen N-dotierten TWCNT-Modelle berechnet. Die Distanz zwischen der Oberfläche der verschiedenen TWCNT-Modelle und des Wassermoleküls beträgt  $\sim 3,3 \text{ \AA}$ , um ein signifikantes Überlappen der Elektronendichten beider Systeme zu vermeiden [119], wie in Abb. 4.34, a erkennbar ist. Dabei befindet sich das Wassermolekül jeweils über einem C-Atom sowie über einem N-Atom der entsprechend eingebauten bzw. interkalierten N-Bindung [118].



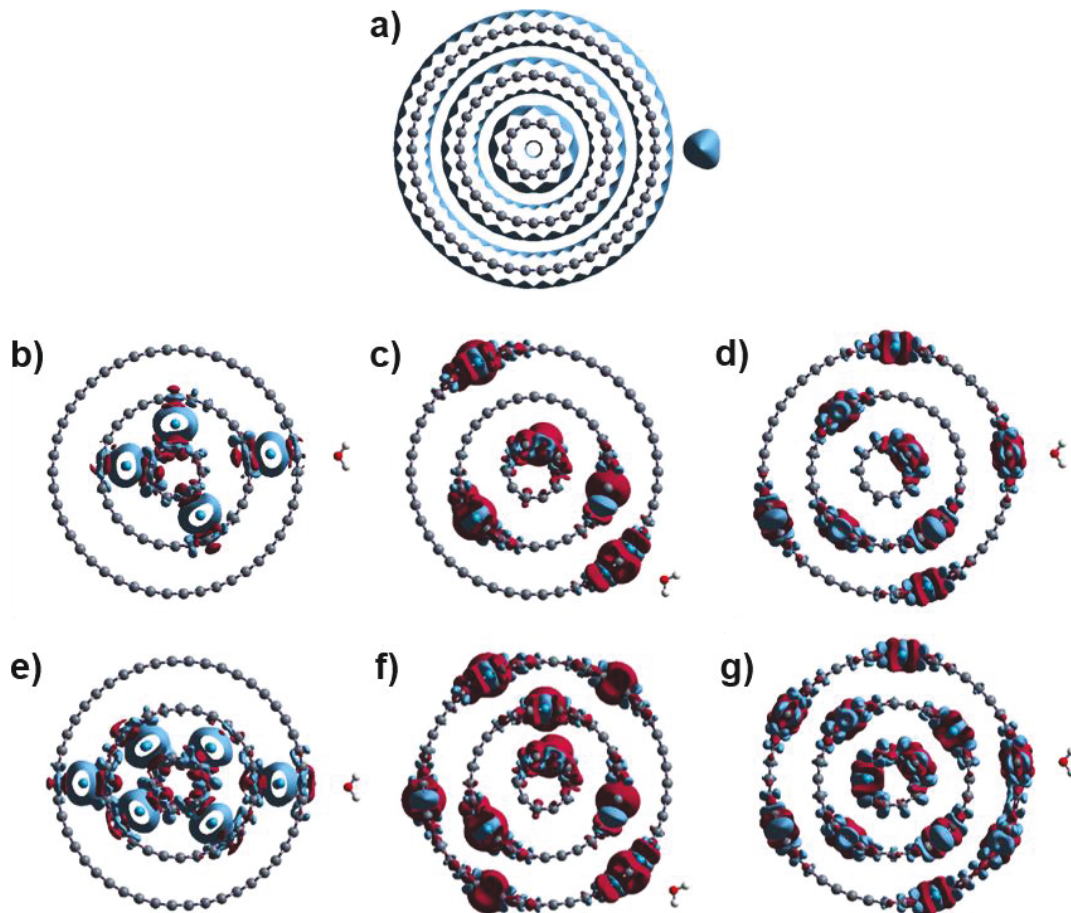
**Abb. 4.33:** Wassermolekül in Oberflächennähe ( $\sim 3,3 \text{ \AA}$ ) unterschiedlicher TWCNT-Modelle (5,0)@(14,0)@(23,0) a) undotiert (C-Atome in grau), b-d) N-dotiert in Abhängigkeit der N-Bindung (molekular, pyridinisch, graphitisch) und -Konzentration (hellblau: 3,0 at.-% N, dunkelblau: 4,5 at.-% N).

Für einen Adsorptionsprozess werden prinzipiell negative Adsorptionsenergien benötigt. Für die Berechnung dieser Adsorptionsenergien dient folgende Formel 4.1 [120]

$$E_{Ad} = E_{Ges}(CNT + Wasser) - (E_{Ges}(CNT) + E_{Ges}(Wasser)) \quad (4.1)$$

mit  $E_{Ad}$  und  $E_{Ges}$  für Adsorptions- und Gesamtenergie.

Die mittels DFT berechneten Gesamtenergien für Wasser, die unterschiedlichen TWCNT-Modelle sowie für die Gesamtsysteme, bestehend aus jeweiligen TWCNT-Modell und Wasser, können dem Anhang entnommen werden.



**Abb. 4.34:** Wassermolekül in Oberflächennähe ( $\sim 3,3 \text{ \AA}$ ) des TWCNT-Modells  $(5,0)@(14,0)@(23,0)$ . a) Isooberfläche der Gesamtladungsdichte des Systems TWCNT-Modell/Wasser (undotiert), b-g) Isooberflächen nach Subtraktion der Gesamtladungsdichte des undotierten TWCNT-Modells von den Gesamtladungsdichten der N-dotierten TWCNT-Modelle (blau: Elektronen/ negativ geladen, rot: Elektronenverlust/ positiv geladen); b-d) Isooberfläche der Gesamtladungsdichten der Systeme TWCNT-Modell/Wasser (N-dotiert, 3,0 at.-% N), e-g) Isooberfläche der Gesamtladungsdichten der Systeme TWCNT-Modell/Wasser (N-dotiert, 4,5 at.-% N); b, e:  $\text{N}_2$ ; c, f: pyridinisch gebundener N; d, g: graphitisch gebundener N.

Tab. 4.11 zeigt im Folgenden die berechneten Adsorptionsenergien von Wasser an unterschiedlichen Oberflächen von den in Abb. 4.34 dargestellten TWCNT-Modellen. Es kann zunächst bestätigt werden, dass undotierte TWCNT-Oberflächen kein Wasser adsorbieren, da der Betrag der Adsorptionsenergie positiv ist. Bezüglich der N-

dotierten TWCNT-Modelle wird deutlich, dass nur die Oberflächen mit pyridinisch gebundenen sowie höheren Mengen an molekularem Stickstoff Wasser adsorbieren können. Dabei ist die Adsorption von Wasser an TWCNT-Oberflächen mit pyridinisch gebundenem Stickstoff und den daraus resultierenden Elektronenfehlstellen vernachlässigbar im Vergleich zu TWCNT-Oberflächen mit interkalierten molekularem Stickstoff. Der Einfluss vom graphitisch eingebauten Stickstoff auf die Oberflächenpolarität ist offenbar zu schwach, um Wasser zu adsorbieren.

**Tab. 4.11:** Adsorptionsenergien eines Wassermoleküls in Oberflächennähe von undotierten und verschiedenen N-dotierten TWCNT-Modellen (5,0)@(14,0)@(23,0).

<i>TWCNT-Modell</i>	<i>Adsorptionsenergie [eV]</i> <i>H<sub>2</sub>O</i>
Undotiert	0,013
N-dotiert (6 graphitischer N)	0,058
N-dotiert (12 graphitischer N)	0,048
N-dotiert (6 pyridinischer N)	-0,045
N-dotiert (12 pyridinischer N)	-0,032
N-dotiert (4 N <sub>2</sub> )	0,004
N-dotiert (6 N <sub>2</sub> )	-0,444

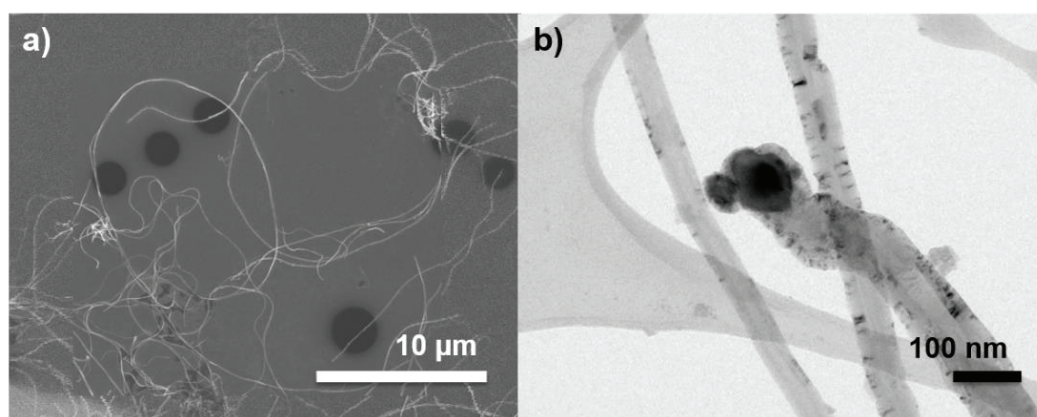
Allerdings soll auch hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass der Einbau an pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff, im Falle realer MWCNTs, eher in den inneren CNT-Wänden stattfindet und daher grundsätzlich keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenpolarität der äußeren CNT-Wände besitzt. Die Interkalation von molekularem Stickstoff findet ebenso zunächst bevorzugt zwischen den inneren CNT-Wänden statt. Erst eine ausreichende Konzentration an Stickstoffmolekülen (6 N<sub>2</sub>) kann die Oberflächenpolarität der MWCNTs signifikant beeinflussen und Wasser adsorbieren. Denn erst mit steigender Konzentration an molekularem Stickstoff können sich diese Moleküle zunehmend zwischen den äußeren CNT-Wänden anreichern und somit rundum zu einer relativ gleichmäßigen

Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte von den Röhrenoberflächen zu den  $N_2$ -Molekülen beitragen. Dies kann auch als relativ gleichmäßige „Störung“ der  $\pi$ -Elektronendichte um die MWCNT-Oberfläche herum betrachtet werden. Ist die Konzentration der  $N_2$ -Moleküle jedoch zu gering (4  $N_2$ ), wird nur eine unzureichende „Störung“ der  $\pi$ -Elektronendichte um die MWCNT-Oberfläche herum verursacht. Die Oberflächeneigenschaften der äußersten CNT-Wände werden nicht ausreichend beeinflusst, welche daraufhin kein Wasser adsorbieren können. Die Ergebnisse aus den DFT-Kalkulationen, d.h. die berechneten Gesamtladungsdichten undotierter und unterschiedlich N-dotierter TWCNT-Modelle sowie die Adsorptionsenergien von Wasser an deren Oberfläche, stimmen mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen überein.

#### 4.4 Toxikologische Untersuchungen an undotierten und N-dotierten MWCNTs

Die in dem folgenden Kapitel dargestellten toxikologischen Untersuchungen wurden am Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM) durchgeführt. Es wurde das toxische Potential von undotierten und verschiedenen N-dotierten MWCNTs sowie Referenzmaterialien in Abhängigkeit ihrer Morphologie, Länge und ihres Außendurchmessers bestimmt. Zusätzlich wurden die Oberflächeneigenschaften bei ausgewählten N-dotierten MWCNTs, wie sie bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurden, berücksichtigt. Die Oberflächeneigenschaften der Materialien spielen zudem eine wichtige Rolle bezüglich ihrer Dispergierbarkeit u.a. in Zellkulturmedien. Die Materialien sollten demnach möglichst vereinzelt vorliegen, d.h. keine Agglomerate bilden, um ein mögliches toxisches Potential zuverlässig bestimmen zu können. Die Charakteristika der verwendeten MWCNT-Typen sowie Referenzmaterialien entsprechen außerdem der WHO (World Health Organization)-Faserdefinition, d.h. sie besitzen eine Länge von  $>5\ \mu\text{m}$  sowie einen Außendurchmesser von  $<3\ \mu\text{m}$  (Tab. 4.12).

Die Synthese der MWCNTs synthetisiert mit Cyclohexan (Cyclohexan-MWCNTs/CNT2) (Abb. 4.35) erfolgte mittels einer AACVD-Methode (3.1.5), um in relativ kurzer Zeit größere Mengen zu erzeugen (0,5-1,0 g/d). Die SCVD-Methode lieferte nur ca. 0,01 g/d, mit welcher die Pyrazin- und Acetonitril-MWCNTs hergestellt wurden, wie bereits in 3.1.5 dargestellt.



**Abb. 4.35:** MWCNTs synthetisiert mit Cyclohexan bei 800°C mittels einer AACVD-Methode (fahrbarer Ofen: 5 mm/min). a) REM- (10 keV) und b) TEM-Aufnahme (200 keV).

**Tab. 4.12:** Charakteristische Eigenschaften unterschiedlicher MWCNT-Typen sowie Referenzmaterialien für toxikologische Untersuchungen.

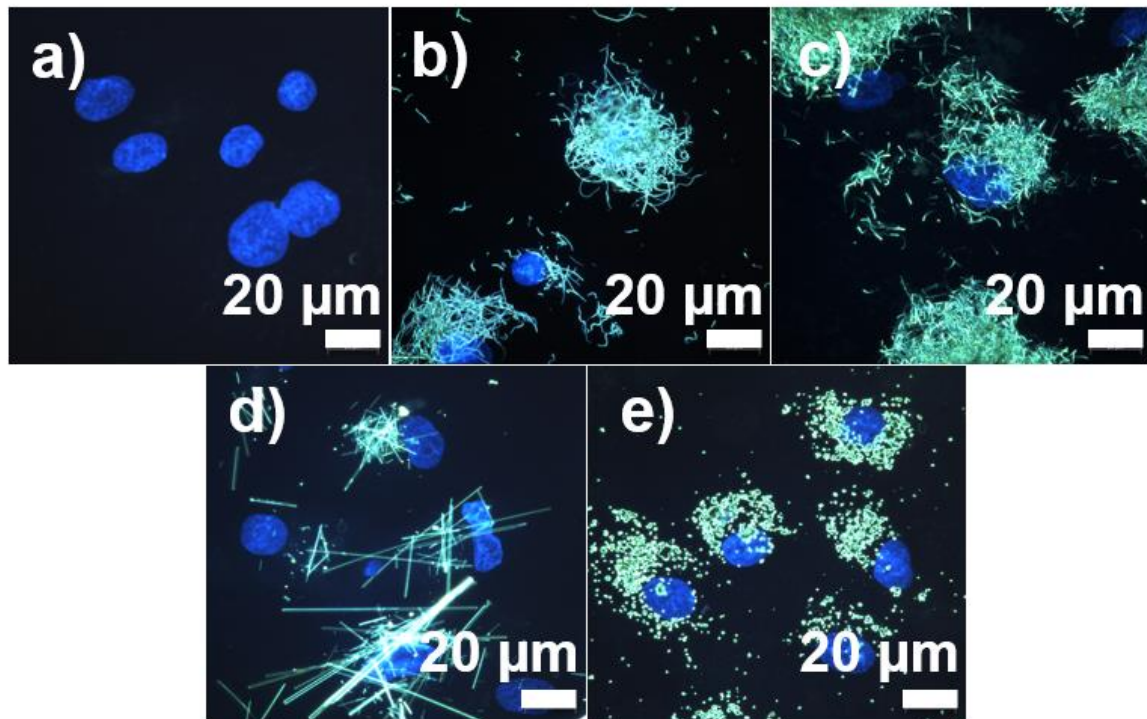
<i>Material</i>	<i>Länge [μm]</i>	<i>Durchmesser [nm]</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Oberflächen- eigenschaften</i>
Kulturmedium (Negativkontrolle)	-	-	-	Hydrophil
Cyclohexan- MWCNT (CNT2)	10-15	50	gekrümmt	Hydrophob
Pyrazin-MWCNT (CNT6)	11	50	Gerade, nadelförmig	Hydrophob
Acetonitril- MWCNT (CNT7)	11	85	Gerade, nadelförmig	Hydrophil
CNF PL (Platelet)	>5	100	Gerade	Hydrophob
Amosit Asbest (Positivkontrolle)	14	394	Gerade	Hydrophob
Gemahlene MWCNTs	-	50	sphärisch	Hydrophob

Im Folgenden werden nur ausgewählte *in vitro* und *in vivo* Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

#### 4.4.1 *In vitro* Untersuchungen

Abb. 4.36 zeigt fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von LP9-Zellen (primäre humane peritoneale Mesothelzellen), welche mit jeweils 5 μg/cm<sup>2</sup> unterschiedlicher MWCNT-Typen und Referenzmaterialien, u.a. wie Amosit Asbest und gemahlene MWCNTs für 20 h inkubiert wurden. Die Materialien wurden vorher im entsprechenden Zellkulturmedium für 5 min dispergiert. Zellen, die nur mit dem Kulturmedium behandelt wurden, dienten als Negativkontrolle. Weiterhin dienten gemahlene MWCNTs als Material- und Amosit Asbest als Positivkontrolle. Die Kernfärbung (blau) erfolgte mittels 4',6-Diamidin-2-phenylindol (DAPI).





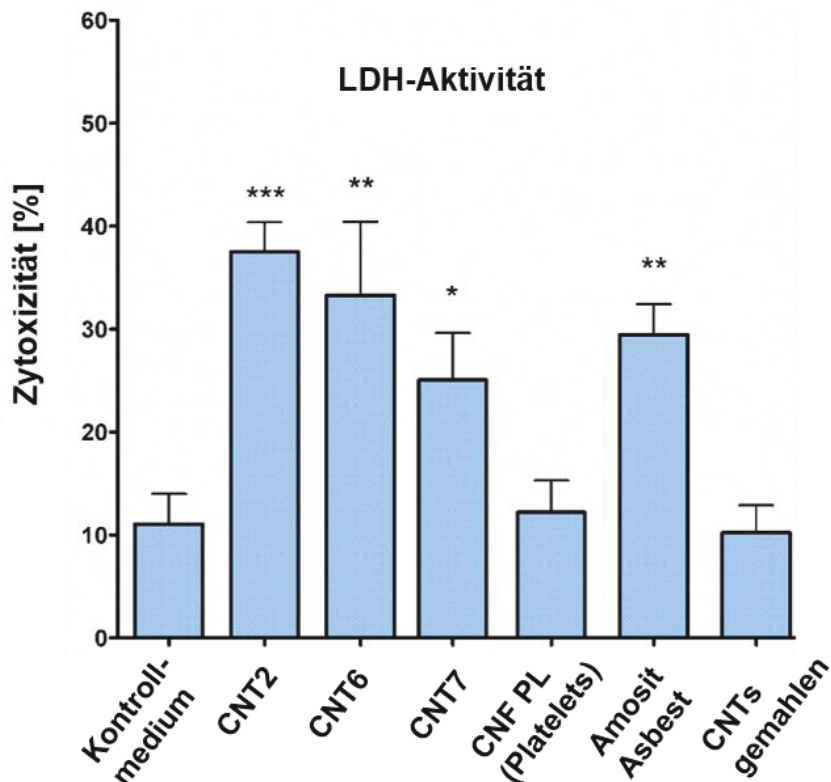
**Abb. 4.36:** Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von LP9-Zellen, welche mit  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  verschiedenen MWCNTs und Referenzmaterialien für 20 h behandelt wurden. a) Kulturmedium, b) Cyclohexan-MWCNTs, c) Pyrazin-MWCNTs, d) Amosit Asbest und e) gemahlene MWCNTs.

Es lässt sich eine deutliche Interaktion zwischen den LP9-Zellen und den verschiedenen MWCNTs (Abb. 4.36, b-c) sowie Amosit Asbest (Abb. 4.36, d) erkennen, aufgrund der nahezu vollständigen Bedeckung der Zellen mit diesen Materialien. Im Gegensatz dazu, zeigen die LP9-Zellen keinerlei Interaktion mit dem Kulturmedium (Abb. 4.36, a) sowie mit den gemahlene MWCNTs (Abb. 4.36, e).

Des Weiteren wurde der Wert der Laktat-Dehydrogenase (LDH)-Aktivität (LDH-Freisetzung) in der Zellkultur nach Behandlung mit den verschiedenen MWCNT-Typen sowie Referenzmaterialien bestimmt. LDH ist ein Stoffwechsel-Enzym, welches in allen Zellen des Körpers die Redox-Reaktion von Pyruvat zu Lactat sowie die entsprechende Rückreaktion katalysiert. Eine LDH-Freisetzung aus dem Zytoplasma kennzeichnet dabei Zellschädigungen sowie eine Störung der Zellwandintegrität [121, 122]. Die Ergebnisse des LDH-Aktivitätstests sind in Abb. 4.37 dargestellt. Die Mittelwerte sowie die dazugehörigen Standardabweichungen resultieren aus vier unabhängigen Versuchen, bei denen jeweils eine Dreifachbestimmung erfolgte. Als weitere Positivkontrolle neben Amosit Asbest und als 100%-Wert diente die LDH-Aktivität von Zellkulturen, welche für 10 min mit 1% Triton X-100 inkubiert wurden.

Triton X-100 verursacht eine Membranschädigung, in dem es Membranproteine in ihrem nativen Zustand aus der Membran löst und so zu einer maximalen Freisetzung an LDH führt [123]. Die Messung der LDH-Aktivität erfolgte photometrisch unter Zuhilfenahme des „Cytotoxicity Detection Kit“ (Roche/Schweiz).

Bei Betrachtung der Abb. 4.37 wird deutlich, dass der MWCNT-Typ synthetisiert mit Cyclohexan (CNT2) die höchste LDH-Freisetzung verursacht, verglichen zur Negativkontrolle, gefolgt von dem N-dotierten MWCNT-Typ synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) (CNT6), Amosit Asbest sowie dem N-dotierten MWCNT-Typ synthetisiert mit Acetonitril (CNT7). Dagegen ist die Freisetzung von LDH bei den CNF Platelets und den gemahlenen MWCNTs vernachlässigbar gering. Die zwei zuletzt genannten Materialien besitzen also kaum ein toxisches Potential.



**Abb. 4.37:** LDH-Aktivitätstest *in vitro*. Behandlung von LP9-Zellen mit 5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  verschiedenen MWCNTs und Referenzmaterialien für 24 h. Eine erhöhte LDH-Freisetzung kennzeichnet eine höhere Zytotoxizität.

Im Fall der CNF Platelets kann angenommen werden, dass sie aufgrund ihrer Struktur (Vielzahl von Graphenlagen) sowie ihrer relativ kurzen Länge ein geringes toxisches



Potential besitzen. Die geringe LDH-Aktivität beim Kulturmedium resultiert aus dem natürlichen, programmierten Zelltod (Apoptose).

Im Allgemeinen galt die Annahme, dass insbesondere gerade, steife MWCNTs ein höheres toxisches Potential besitzen als stark gekrümmte MWCNTs. Eine höhere Steifigkeit sollte mit einem größeren Außendurchmesser korrelieren, wurde aber nicht mittels Biegesteifigkeit untersucht. Während die Amosit Asbestfasern tatsächlich steif sind, besitzen MWCNTs durchaus eine gewisse Flexibilität. Die Ergebnisse des LDH-Aktivitätstests verdeutlichen, dass insbesondere die hydrophoben, längeren Cyclohexan- und Pyrazin-MWCNTs (CNT2, CNT6) ein signifikant höheres toxisches Potential besitzen als die hydrophilen Acetonitril-MWCNTs (CNT7). Die Länge und die Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Materialien haben offenbar einen signifikant größeren Einfluss auf die Zytotoxizität als deren Morphologie und Außendurchmesser. In der Gesamtheit betrachtet, können einzelne Parameter, wie die Länge, die Morphologie sowie die Oberflächeneigenschaften für das toxische Verhalten von Materialien nicht verantwortlich gemacht werden. Es ist eher ein Zusammenwirken dieser Parameter. Das heißt im sogenannten *worst case*, dass lange, steife und hydrophobe, faserartige Materialien ein hohes toxisches Potential aufweisen – unabhängig von deren Morphologie. Wird ein faserartiges Material mit einer sehr langen, stark gekrümmten Morphologie angenommen, welches außerdem eine hohe Steifigkeit aufweist, so sinkt auch in dem Fall die Wahrscheinlichkeit einer reibungslosen Phagozytose (Aufnahme und ggf. Abbau von Fremdkörpern), da eine Makrophage dieses Material nicht vollständig aufnehmen kann.

#### 4.4.2 *In vivo* Untersuchung

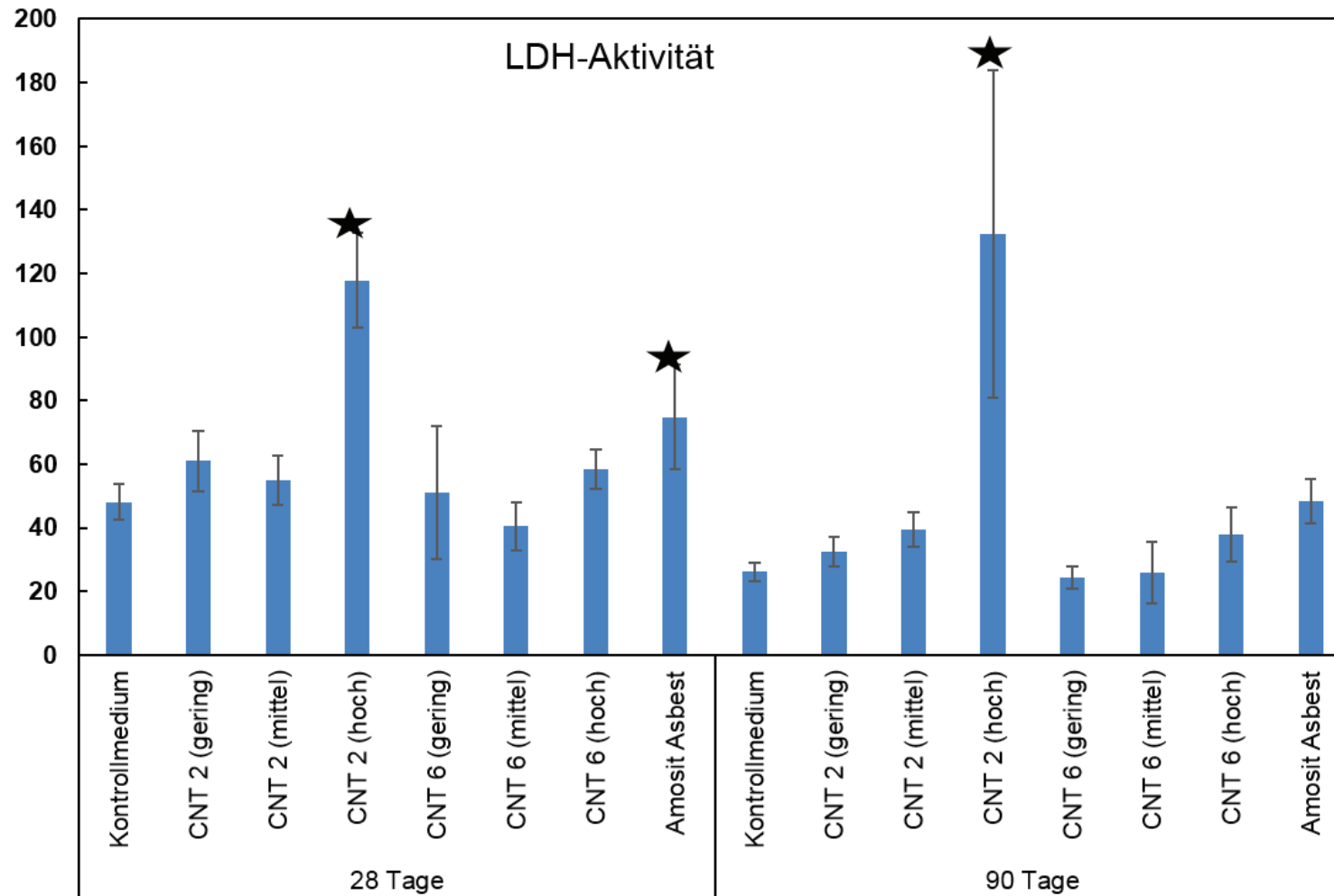
Die hier dargestellte *in vivo* Untersuchung wurde in Form eines intratrachealen Instillationstests durchgeführt. Bei der intratrachealen Instillation wurden die unterschiedlichen MWCNT-Typen (nur CNT2 und CNT6) und Referenzmaterialien (Amosit Asbest als Positivkontrolle) in einem Medium nach Porter et al. [124] für 5 min dispergiert und nachfolgend mittels einer Knopfkanüle dem jeweiligen Tier direkt bis vor die Luftröhrengabelung appliziert. Für die Instillationstests wurden drei verschiedene Konzentrationen (anzahlgewichtet) der jeweiligen Materialien verwendet: innerhalb von 28 Tagen (Applikation 1 Mal pro Woche)  $24 \cdot 10^6$  (gering),  $100 \cdot 10^6$  (mittel) und  $600 \cdot 10^6$  (hoch) MWCNTs sowie  $7,2 \cdot 10^6$  Asbestfasern (pro Tier); innerhalb von 90

Tagen (Applikation 1 Mal pro Woche)  $78 \cdot 10^6$  (gering),  $390 \cdot 10^6$  (mittel) und  $1950 \cdot 10^6$  MWCNTs (hoch) sowie  $23,4 \cdot 10^6$  Asbestfasern (pro Tier).

Nach den Instillationstests sowie der Spülung der Lungen wurde u.a. die LDH-Aktivität bezüglich der verschiedenen Materialien bestimmt (Abb. 4.38). Dabei verursacht insbesondere eine höhere Faserkonzentration der Cyclohexan-MWCNTs (CNT2) nach 28 ( $600 \cdot 10^6$ ) sowie 90 Tagen ( $1950 \cdot 10^6$ ) eine signifikant höhere LDH-Freisetzung, verglichen zur Negativkontrolle, gefolgt von Amosit Asbest. Pyrazin-MWCNTs (CNT6) verursachen in unterschiedlichen Faserkonzentrationen ebenso eine signifikante LDH-Freisetzung, welche allerdings nur geringfügig höher ist, verglichen zur Negativkontrolle. Eine LDH-Freisetzung in Gegenwart der Negativkontrolle kann u.a. dem natürlichen Zelltod zugeschrieben werden. Das hohe toxische Potential der Cyclohexan-MWCNTs resultiert sehr wahrscheinlich aus deren Länge, im Vergleich zu den etwas kürzeren Pyrazin-MWCNTs und Amosit Asbest. Während sich das toxische Potential der Cyclohexan-MWCNTs mit der Konzentration und der Zeit erhöht, sinkt dieses beim Amosit Asbest. Es scheint so, als könnten die Makrophagen Amosit Asbest effizienter unschädlich machen als die Cyclohexan-MWCNTs. Des Weiteren ist die LDH-Aktivität nach Behandlung dieser Materialien nach 28 Tagen im Allgemeinen höher als nach 90 Tagen. Der Grund dafür könnte sein, dass die Makrophagen eine gewisse Zeit für die Durchführung der Phagozytose benötigen. Daher ist nach kurzer Zeit ein hohes toxisches Potential der Materialien zu verzeichnen, welches ggf. – trotz höherer Konzentration – erst nach längerer Zeit sinkt. Ebenso wie bei den *in vitro* Untersuchungen scheint eine gerade und nadelförmige Morphologie das toxische Potential nicht zu begünstigen. Auch hier sollte die Wirkung mehrerer Parameter, statt einzelner, auf die Zytotoxizität betrachtet werden.

Auffällig ist, dass die *in vivo* Ergebnisse, im Vergleich zu den *in vitro* Ergebnissen, eine deutlich höhere LDH-Freisetzung nach Behandlung mit verschiedenen MWCNT-Typen sowie Amosit Asbest zeigen. Es sollte dabei beachtet werden, dass sich hinter den Instillationsversuchen ein völlig anderer Expositionsweg sowie toxikologischer Wirkmechanismus verbirgt als hinter den Zellkulturversuchen. Die Wirkmechanismen in lebenden Organismen können keineswegs mit denen in Zellkulturen direkt verglichen werden. Abschließend soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die hier untersuchten MWCNT-Typen ein fasertypisches Toxizitätspotential, ähnlich wie das von Asbest, aufweisen. Dabei ist ebenso auch die Art der

Oberflächeneigenschaften nicht zu vernachlässigen, insbesondere bei Betrachtung der Interaktion zwischen Zelle und MWCNT-Typ.



**Abb. 4.38:** LDH-Aktivitätstest *in vivo* (intratracheale Instillation) nach Lungenspülung. Instillationstests mit 28 und 90 Tagen (jeweils 1 Mal/Woche) sowie verschiedenen Faserkonzentrationen (28 d:  $24 \cdot 10^6$ ,  $100 \cdot 10^6$  und  $600 \cdot 10^6$  MWCNTs und  $7,2 \cdot 10^6$  Asbestfasern sowie 90 d:  $78 \cdot 10^6$ ,  $390 \cdot 10^6$  und  $1950 \cdot 10^6$  MWCNTs und  $23,4 \cdot 10^6$  Asbestfasern (pro Tier)). Die Sterne kennzeichnen ein besonders hohes toxisches Potential.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und das Wachstum insbesondere von gerade gewachsenen MWCNTs mit kontrollierten Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit u.a. von der Präkursorzusammensetzung und der N-Konzentration sowie der Art des N-Bindungszustands untersucht und diskutiert. Abschließend wurde das toxische Potential von gerade sowie auch gekrümmt gewachsenen MWCNTs unterschiedlicher Dimensionen und Oberflächeneigenschaften untersucht und mit dem Toxizitätspotential von Asbest verglichen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Dotierung mit Stickstoff einen signifikanten Einfluss auf das MWCNT-Wachstum und ebenso auf die Morphologie der MWCNTs hat. Insbesondere die Verwendung der Sublimations-CVD-Methode und des stickstoffhaltigen Präkursors Acetonitril sowie einer Präkursormischung bestehend aus 70 Ma.-% Toluol und 30 Ma.-% der stickstoffhaltigen Verbindung Pyrazin erlaubten bei einer Temperatur von 750 °C die Synthese von MWCNTs mit einer geraden Morphologie und der gewünschten tubularen Struktur. Dabei hängt die Morphologie der MWCNTs primär von der Art des eingebauten bzw. eingelagerten Stickstoffs ab, und weniger von seiner gesamten N-Konzentration in der MWCNT. Defekte im hexagonalen C-Gitter werden maßgeblich vom pyridinisch sowie pyrrolisch gebundenen Stickstoff verursacht, welche jedoch über die Synthesetemperatur gesteuert werden können. Da diese bevorzugt bei niedrigeren Synthesetemperaturen (<760 °C) vorzufinden sind, im Vergleich zu graphitisch gebundenen Stickstoff, könnte deren Anteil durch die Wahl einer höheren Synthesetemperatur (>760 °C) verringert werden. Jedoch weisen die MWCNTs bei Synthesetemperaturen >760 °C mehr Krümmungen auf. Des Weiteren sind die Zusammensetzung sowie die Morphologie des Katalysatorpartikels entscheidend für ein gerades MWCNT-Wachstum. Es wurde festgestellt, dass sich in einer stickstoffhaltigen Gasphase (Acetonitril, Pyrazin) einkristalline Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikel mit konischer Morphologie bereits vor Beginn der MWCNT-Synthese bilden. In Abhängigkeit von deren Oberflächenbeschaffenheit (Krümmungen etc.) scheiden sich dann die Graphenlagen in einer bestimmten Orientierung ab, woraus entweder eine gerade oder eine gekrümmte Morphologie bei den MWCNTs resultiert. Im Fall undotierter MWCNTs scheiden sich die

Graphenlagen in mehreren Orientierungen ab, aufgrund der sphärisch gekrümmten Katalysatormorphologie, und begünstigen damit eine gekrümmte Morphologie bei den MWCNTs. Die Untersuchung der Grenzfläche Katalysatorpartikel-MWCNT ergab, dass die Oberfläche von  $\text{Fe}_3\text{C}$  nicht die direkte Grenzfläche zu den inneren CNT-Wänden darstellt. Die orthorhombische Struktur von  $\text{Fe}_3\text{C}$  ist mit der hexagonalen MWCNT-Struktur im Allgemeinen nicht kompatibel. Ein weiterer Grund zu dieser Annahme war die Feststellung einer Aufweitung der Gitterparameter vom Inneren des Katalysatorpartikels zur Grenzfläche hin. Dies betraf sowohl undotierte als auch N-dotierte MWCNTs. Die Aufweitung der Gitterparameter deutet dabei auf eine dünne Schicht auf der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikeloberfläche hin, welche aus  $\gamma\text{-Fe}$  (hexagonal dicht gepackt) zusammengesetzt ist. Die Ausbildung einer solchen Schicht kann damit begründet werden, dass zwischen  $\text{Fe}_3\text{C}$  und MWCNT weder ein stabiler noch metastabiler Zustand existiert, d.h. sie können nicht koexistieren. Die Synthese von gerade gewachsenen MWCNTs stellt auch zukünftig eine Herausforderung dar und sollte deshalb weiterhin untersucht und optimiert werden.

Des Weiteren wurden die Oberflächeneigenschaften von verschiedenen N-dotierten MWCNTs untersucht. Es galt stets die Annahme, dass Dotierungen mit Stickstoff die Polarität der MWCNT-Oberflächen erhöhen. Jedoch konnte in dieser Arbeit mit Hilfe der dynamischen Kontaktwinkelmessung bewiesen werden, dass ebenso MWCNT-Teppiche, synthetisiert mit der Präkursormischung Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) hydrophobe Oberflächen aufweisen, trotz einer gesamten N-Konzentration von bis zu 2,5 at.-%. Da diese MWCNT-Teppiche dieselbe Struktur, Oberflächenrauheit sowie MWCNT-Dichte aufwiesen wie die hydrophilen MWCNT-Teppiche, synthetisiert mit Acetonitril (3,5 at.-% N), konnte ein morphologischer Effekt ausgeschlossen werden. XPS-Messungen ergaben im Fall der hydrophilen Acetonitril-MWCNTs einen signifikant höheren Anteil an molekularem Stickstoff im Vergleich zum pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff, bei welchem die Bindungen einen polaren Charakter besitzen. Der Anteil an molekularem Stickstoff der hydrophilen Acetonitril-MWCNTs war ebenso signifikant höher als der  $\text{N}_2$ -Anteil im Fall der hydrophoben Pyrazin-MWCNTs, wobei die Anteile an polaren N-Bindungen in beiden N-dotierten MWCNT-Typen keinen Unterschied zueinander aufwiesen. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss von molekularem Stickstoff auf die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wände mittels DFT-Kalkulationen untersucht. Die Berechnungen zeigten, dass die Interkalation von  $\text{N}_2$  innerhalb eines dreiwandigen CNT-Modells eine Verschiebung der

$\pi$ -Elektronendichte der umgebenden CNT-Wände zu eben diesem Stickstoffmolekül hin verursacht und gleichermaßen ein Elektronenverlust an diesen CNT-Wänden zu verzeichnen ist. Dabei ist die Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte zum molekularen Stickstoff signifikant größer als zum pyridinisch und graphitisch gebundenen Stickstoff. Molekularer Stickstoff beeinflusst zudem die  $\pi$ -Elektronendichte beider umgebenden CNT-Wände, während pyridinisch und graphitisch gebundener Stickstoff nur die  $\pi$ -Elektronendichte der CNT-Wand beeinflusst, in welcher sie eingebaut sind. Zusätzlich zu den berechneten Ladungsdichten wurden die Adsorptionsenergien eines Wassermoleküls an den Oberflächen dreiwandiger CNT-Modelle berechnet, welche mit verschiedenen Konzentrationen der unterschiedlichen N-Bindungen dotiert waren. Aus den Berechnungen resultierte eine starke Adsorption von Wasser nur an der Oberfläche des CNT-Modells, welches einen höheren Anteil an molekularen Stickstoff enthielt. Damit bestätigten die theoretischen Berechnungen die Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessungen.

Abschließend wurden toxikologische Untersuchungen an den in der vorliegenden Arbeit gezeigten unterschiedlichen MWCNT-Typen in Abhängigkeit ihrer Morphologie, Dimensionen sowie Oberflächeneigenschaften durchgeführt. Wie bei Asbest wurde auch bei den MWCNTs ein fasertypisches Toxizitätspotential erwartet. Außerdem galt die Annahme, dass gerade MWCNTs ein höheres toxisches Potential aufweisen als gekrümmte MWCNTs. Die Ergebnisse der LDH-Aktivitätstests der Zellkultur- (*in vitro*) sowie intratrachealen Instillationsversuche (*in vivo*) ergaben, dass insbesondere lange und hydrophobe MWCNTs ein signifikant höheres toxisches Potential aufweisen als kürzere, hydrophile MWCNTs. Demzufolge konnte keine Korrelation zwischen der Toxizität und der Morphologie nachgewiesen werden. Das toxische Potential der MWCNTs wird also vielmehr von der Länge sowie von den Oberflächeneigenschaften beeinflusst und es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen gerader oder gekrümmter CNT-Morphologie.

Basierend auf den toxikologischen Ergebnissen sollte in Zukunft zusätzlich ein gesundheits- und risikobasierter Grenzwert einzelner MWCNTs am Arbeitsplatz abgeleitet werden. Mit der Erstellung eines Arbeitsplatzgrenzwertes werden die Schwierigkeiten der industriellen Anwendung von MWCNTs deutlich verringert. Weiterhin könnten, mit all den gewonnenen Kenntnissen – über die Morphologie der MWCNTs in Abhängigkeit des Dotierungsgrades, deren unterschiedlichen

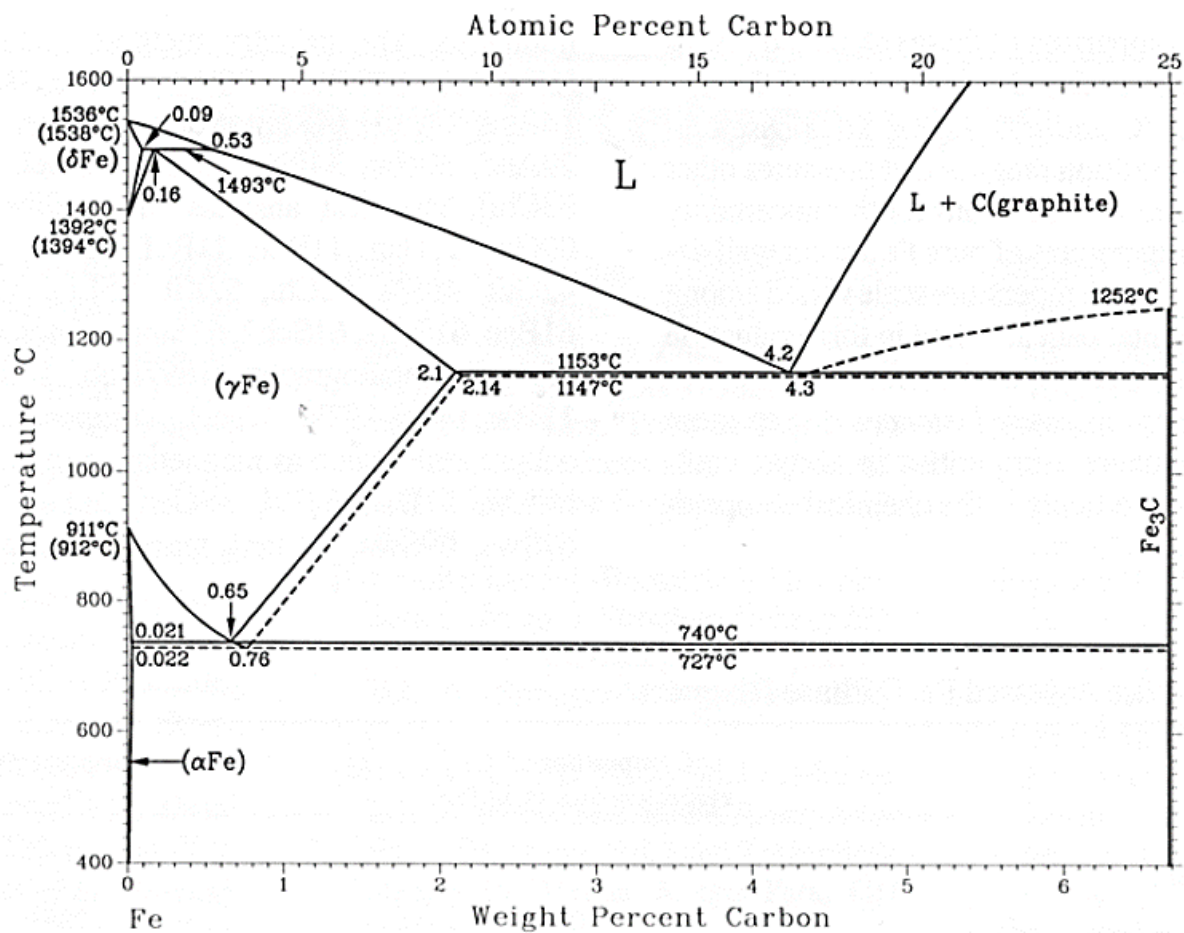
Oberflächeneigenschaften sowie deren Toxizität – in Zukunft gezielt MWCNTs synthetisiert werden, welche ein möglichst geringes oder gar vernachlässigbares toxisches Potential aufweisen und so attraktiver für wirtschaftliche (z.B. Automobilbranche) sowie medizinische Anwendungen (z.B. als Trägermaterial in der Krebsforschung) werden.





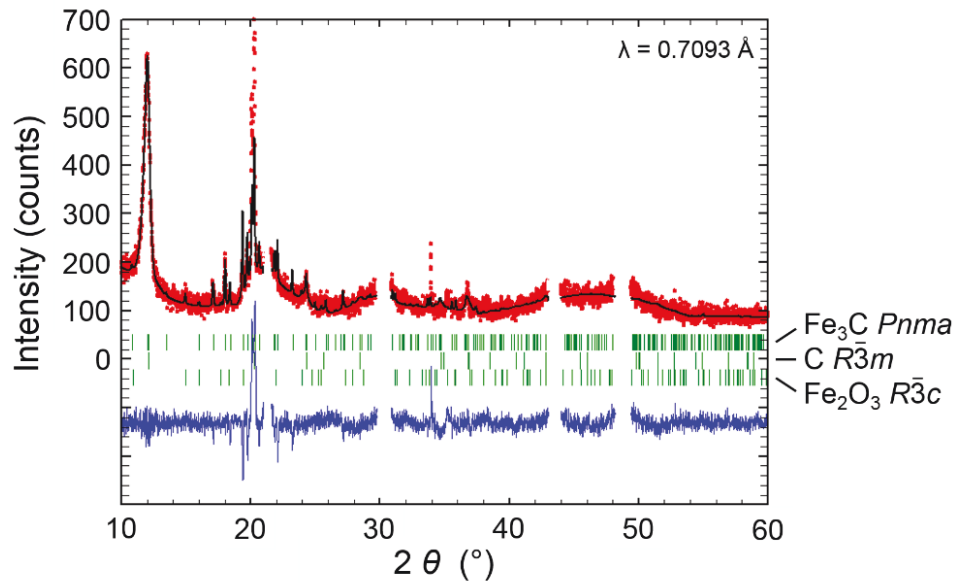
## Anhang

### Phasendiagramm Fe-C



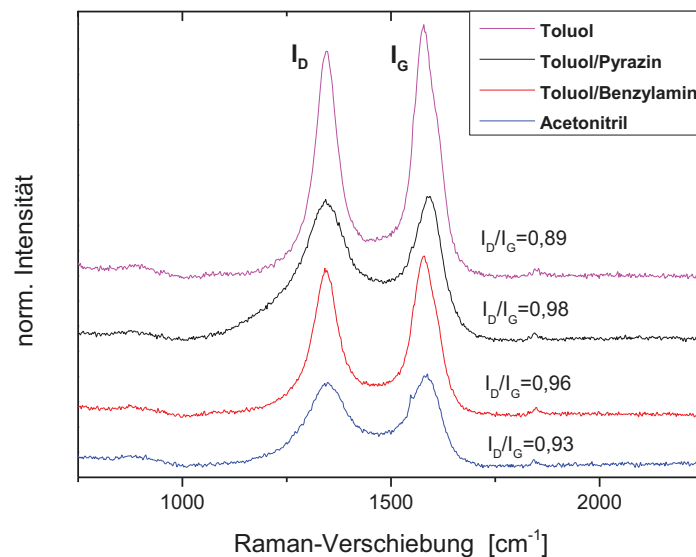
**Abb. A1.1:** Phasendiagramm des binären Systems Eisen-Kohlenstoff (Fe-C), aus [48].

## XRD

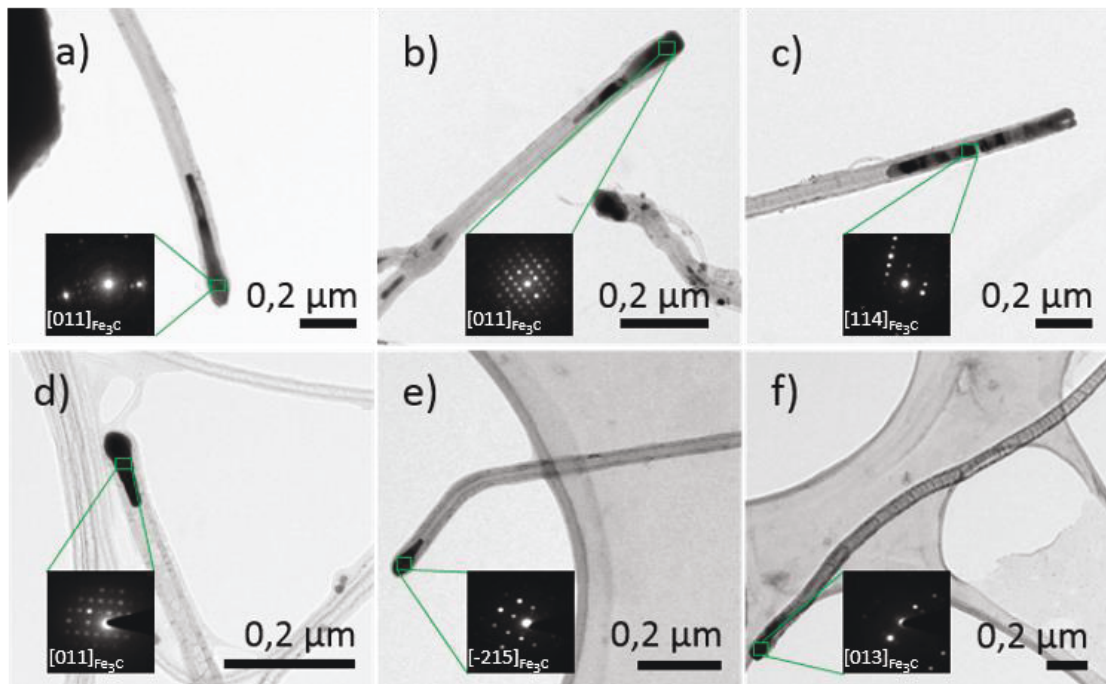


**Abb. A1.2:** XRD-Diffraktogramm mit Rietveldverfeinerung an N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C. Der Reflex bei  $2\theta = 12^\circ$  ist dem Kohlenstoff zuzuordnen. Die Hauptreflexe des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels entsprechen dem Bereich  $2\theta = 20^\circ$ - $23^\circ$ . Rot: gemessenes Diffraktogramm, schwarz: berechnetes Diffraktogramm, blau: Differenz zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogramm, grün: Bragg-Positionen.

## Raman-Spektroskopie



**Abb. A1.3:** Raman-Spektren von undotierten (Toluol) und N-dotierten MWCNTs (Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) synthetisiert mit SCVD bei 750 °C.

TEM

**Abb. A1.4:** TEM-Aufnahmen von N-dotierten MWCNTs synthetisiert mit SCVD (a-c) und AACVD (d-f) bei 750 °C. a, d: Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b, e: Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c, f) Acetonitril sowie die dazugehörigen Elektronenbeugungsmuster der jeweiligen Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikel.

Berechnung des Krümmungsgrades

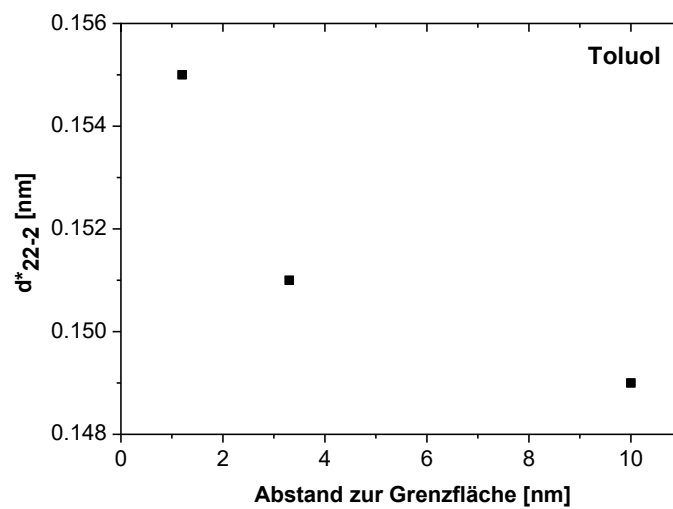
**Tab. A1.1:** Kontur- und End-zu-End-Längen sowie Krümmungsgrade undotierter und verschiedener N-dotierter MWCNTs synthetisiert bei 750 °C.

Dimension/ Parameter	MWCNTs synthetisiert bei 750 °C mit			
	Toluol	Toluol/Benzylamin	Toluol/Pyrazin	Acetonitril
CNT Konturlänge [µm]	12,34 ± 5,78	6,35 ± 1,33	10,9 ± 3,2	10,2 ± 1,8
End-zu-End CNT- Länge [µm]	10,56 ± 5,24	5,96 ± 1,21	10,5 ± 3,1	9,9 ± 1,7
Krümmungsgrad <i>K</i> [%]	16 ± 13	6 ± 5	4 ± 3	3 ± 2

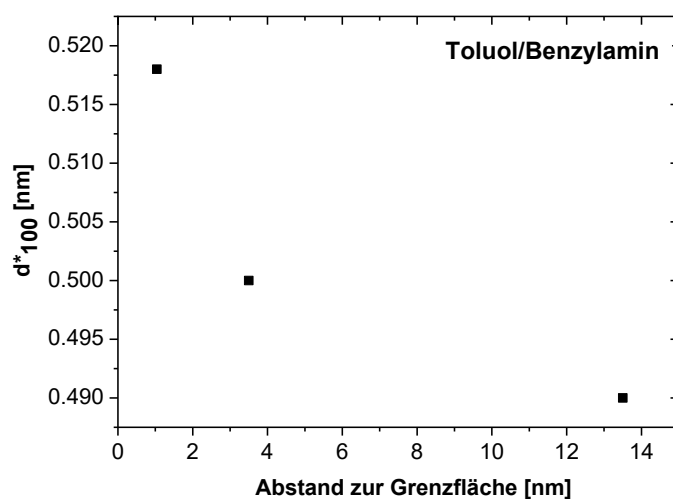
**Tab. A1.2:** Kontur- und End-zu-End-Längen sowie Krümmungsgrade N-dotierter MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 740 °C und 760 °C.

<i>Dimension/Parameter</i>	<i>MWCNTs synthetisiert mit Toluol/Pyrazin bei</i>	
	740 °C	760 °C
CNT Konturlänge [μm]	7,22 ± 1,17	10,9 ± 3,4
End-zu-End CNT-Länge [μm]	6,16 ± 1,50	9,7 ± 3,5
Krümmungsgrad <i>K</i> [%]	12 ± 11	9 ± 8

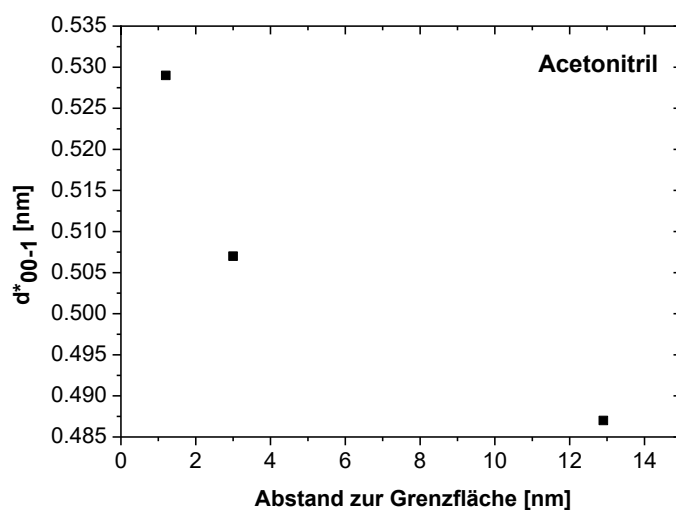
Gitterparameterabweichung anhand eines Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikels in undotierten und N-dotierten MWCNTs



**Abb. A1.5:** Gitterparametermessung in (22-2)-Richtung anhand eines Fe<sub>3</sub>C-Katalysatorpartikels in Abb. 4.18.

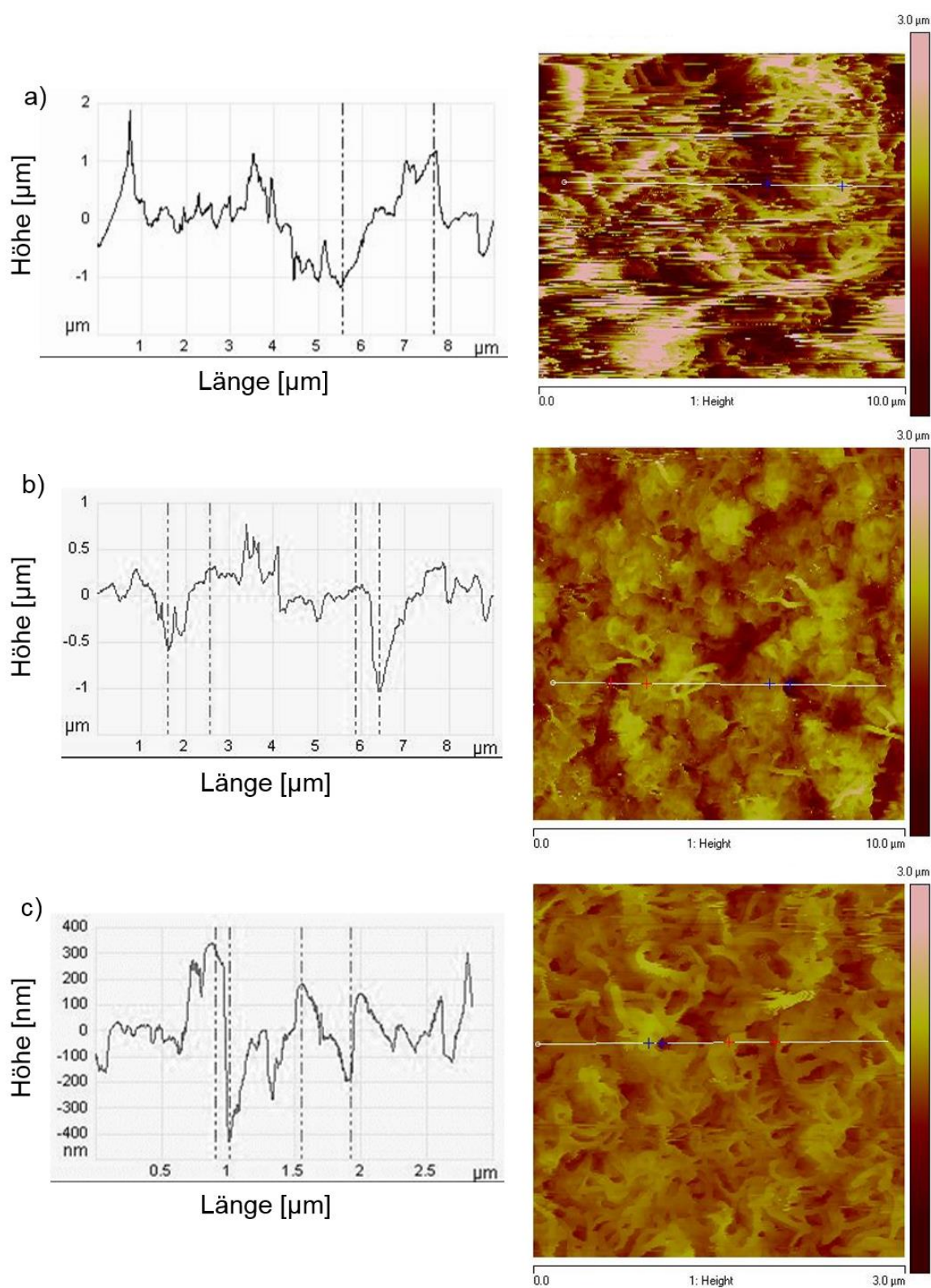


**Abb. A1.6:** Gitterparametermessung in (100)-Richtung anhand eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels in Abb. 4.19.



**Abb. A1.7:** Gitterparametermessung in (00-1)-Richtung anhand eines  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Katalysatorpartikels in Abb. 4.21.

## AFM



**Abb. A1.8:** Untersuchung der Rauheiten N-dotierter MWCNT-Teppichoberflächen synthetisiert mit a) Toluol/Benzylamin (70/30 Ma.-%), b) Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) und c) Acetonitril bei 760 °C. a-c: Querschnittsmessungen mit dazugehörigen Bildaufnahmen.

XPS - Langzeitmessungen**Tab. A1.3:** Atomare Konzentrationen an C, N, O und Fe in Pyrazin-MWCNTs synthetisiert bei 760 °C.

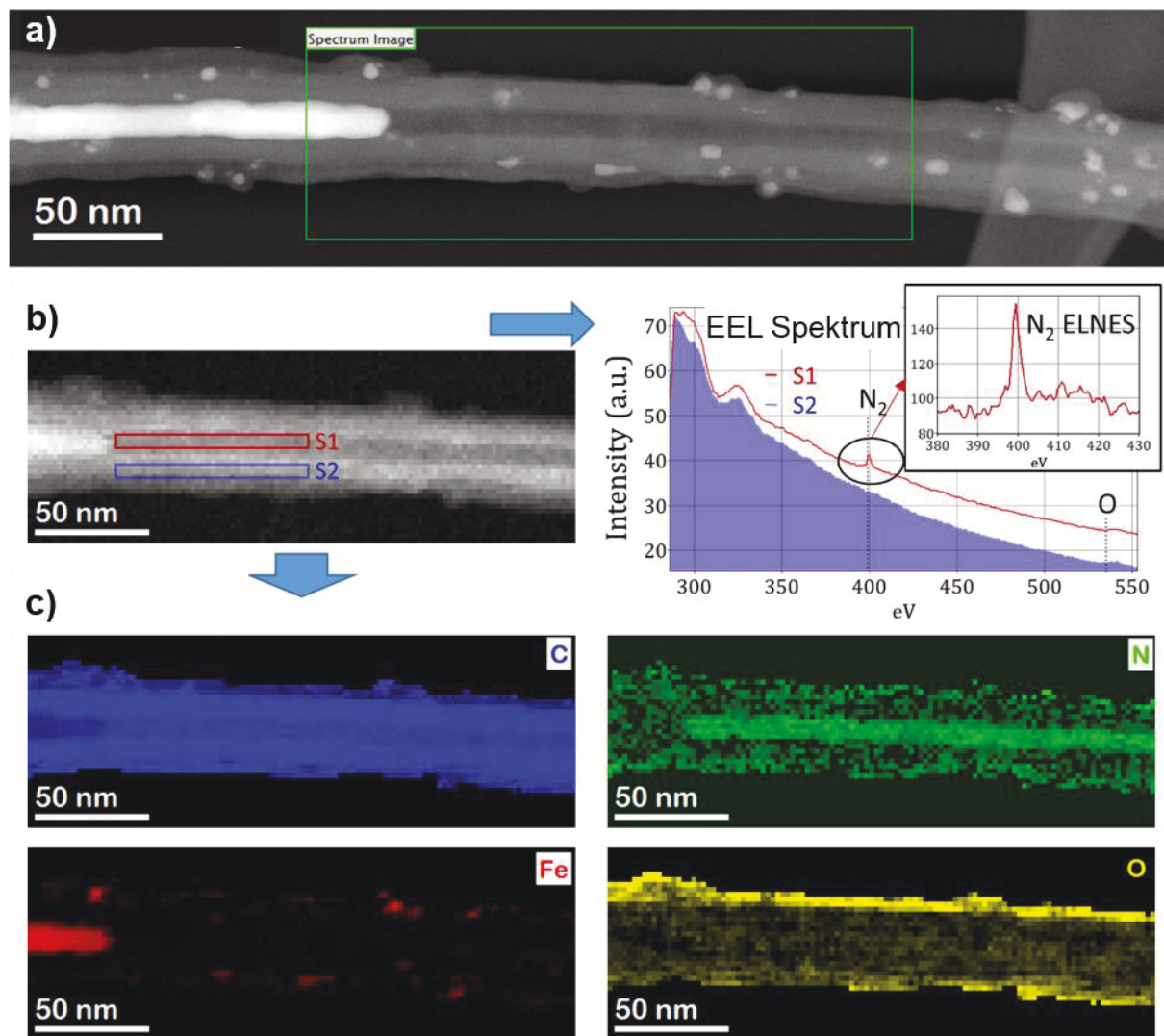
<i>MWCNT-Typ</i>	<i>Atomare Konzentration an</i>			
<i>Toluol/Pyrazin</i>	C (C1s)	N (N1s)	O (O1s)	Fe (Fe2p)
<i>t = 1 h</i>	95,97	2,50	0,11	1,42
<i>20 h</i>	95,85	2,55	0,20	1,40
<i>16 d</i>	95,35	2,54	0,68	1,43
<i>1 Monat</i>	95,13	2,74	0,76	1,37
<i>2 Monate</i>	95,00	2,73	0,89	1,39
<i>4 Monate</i>	94,65	2,60	1,29	1,45
<i>6 Monate</i>	94,80	2,40	1,46	1,34

**Tab. A1.4:** Atomare Konzentrationen an C, N, O und Fe in Acetonitril-MWCNTs synthetisiert bei 760 °C.

<i>MWCNT-Typ</i>	<i>Atomare Konzentration an</i>			
<i>Acetonitril</i>	C (C1s)	N (N1s)	O (O1s)	Fe (Fe2p)
<i>t = 1 h</i>	94,52	3,95	0,26	1,27
<i>20 h</i>	94,86	3,59	0,31	1,24
<i>16 d</i>	94,28	3,81	0,66	1,25
<i>1 Monat</i>	94,12	3,73	0,82	1,33
<i>2 Monate</i>	94,09	3,50	1,18	1,23
<i>4 Monate</i>	94,28	3,25	1,33	1,15
<i>6 Monate</i>	93,80	3,33	1,64	1,23



## EELS



**Abb. A1.9:** EELS-Messungen an einer N-dotierten MWCNT synthetisiert mit Toluol/Pyrazin (70/30 Ma.-%) bei 750 °C zur Identifizierung von molekularem Stickstoff. a) Dunkelfeld-STEM (Scanning TEM)-Aufnahme, b) Aufnahme der EEL-Spektren (grüner Messbereich von 70 eV-1094 eV aus a)), S1 und S2 kennzeichnen jeweils den gemessenen Bereich des MWCNT-Hohlraums sowie der MWCNT-Wände. Dabei zeigt nur der S1-Bereich einen klaren N<sub>2</sub>-Peak entsprechend der N K-Kante bei 401 eV, welcher nochmals im ELNE (energy-loss near edge)-Spektrum verdeutlicht wird. Das Fehlen von molekularem Stickstoff zwischen den MWCNT-Wänden (Vorhandensein mittels XPS bestätigt) kann mit einer eventuellen Schädigung der Wände bei 300 keV begründet werden. c) Element-Mapping durch Profilanpassung von Standardquerschnitten (nach Hartree-Slater) für Kernverlust-Anregungen bezüglich C (K-Kante bei 284 eV), N (K-Kante bei 401 eV), Fe (L2- und L3-Kante bei 721 eV und 708 eV) und O (K-Kante bei 532 eV).

DFT

**Tab. A1.5:** Berechnete Gesamtenergien von Wasser, verschiedenen TWCNT-Modellen (5,0)@(14,0)@(23,0) sowie verschiedener TWCNT/Wasser-Modelle für die Berechnung von Adsorptionsenergien eines Wassermoleküls in Oberflächennähe dieser genannten Modelle (siehe Abb. 4.33).

<i>Modell</i>	<i>Gesamtenergie [eV]</i>
Wasser	-14,1816
Undotiertes TWCNT-Modell	-1533,3821
N-dotiertes TWCNT-Modell (4 N <sub>2</sub> )	-1564,5772
N-dotiertes TWCNT-Modell (6 N <sub>2</sub> )	-1573,4576
N-dotiertes TWCNT-Modell (8 pyrid. N)	-1451,5984
N-dotiertes TWCNT-Modell (12 pyrid. N)	-1383,3096
N-dotiertes TWCNT-Modell (8 graph. N)	-1519,9982
N-dotiertes TWCNT-Modell (12 graph. N)	-1513,1490
Undotiertes TWCNT-Modell / Wasser	-1547,5768
N-dotiertes TWCNT-Modell (4 N <sub>2</sub> ) / Wasser	-1578,7624
N-dotiertes TWCNT-Modell (6 N <sub>2</sub> ) / Wasser	-1587,1948
N-dotiertes TWCNT-Modell (8 pyrid. N) / Wasser	-1465,7349
N-dotiertes TWCNT-Modell (12 pyrid. N) / Wasser	-1397,4600
N-dotiertes TWCNT-Modell (8 graph. N) / Wasser	-1534,2389
N-dotiertes TWCNT-Modell (12 graph. N) / Wasser	-1527,3793

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Farrokhhabadi, A. Koochi, M. Abadyan, "Modeling the instability of CNT tweezers using a continuum model", *Microsyst. Technol.*, Vol. 20, No. 2, 291–302, 2014.
- [2] D. Haase, "Kohlenstoffnanoröhren als potenzielle Wirkstofftransporter", *Dissertation TU Dresden*, 2011.
- [3] B. Han, S. Sun, S. Ding, L. Zhang, X. Yu, J. Ou, "Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 70, 69–81, 2015.
- [4] W. Bobeth (Hrsg.), W. Berger, "Textile Faserstoffe. Beschaffenheit und Eigenschaften", *Springer-Verlag*, 1993.
- [5] S. Rittinghausen, A. Hackbarth, O. Creutzenberg, H. Ernst, U. Heinrich, A. Leonhardt et al., "The carcinogenic effect of various multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) after intraperitoneal injection in rats", *Part. Fibre Toxicol.*, Vol. 11, No. 1, 41-59, 2014.
- [6] A. Hackbarth, D. Schaudien, B. Bellmann, H. Ernst, C. Ziemann, A. Leonhardt et al., "Toxic Effects of Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT) in vivo and in vitro", *Pneumologie*, Vol. 67, No. 12, 695, 2013.
- [7] J.P. Ryman-Rasmussen, M.F. Cesta, A.R. Brody, J.K. Shipley-Phillips, J.I. Everitt, E.W. Tewksbury et al., "Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice", *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 4, No. 11, 747–751, 2009.
- [8] R.R. Mercer, A.F. Hubbs, J.F. Scabilloni, L. Wang, L.A. Battelli, D. Schwegler-Berry et al., "Distribution and persistence of pleural penetrations by multi-walled carbon nanotubes", *Part. Fibre Toxicol.*, Vol. 7, No. 1, 17-28, 2010.

- [9] D.W. Porter, A.F. Hubbs, B.T. Chen, W. McKinney, R.R. Mercer, M.G. Wolfarth et al., "Acute pulmonary dose-responses to inhaled multi-walled carbon nanotubes", *Nanotoxicology*, Vol. 7, No. 7, 1179–1194, 2013.
- [10] L.M. Sargent, D.W. Porter, L.M. Staska, A.F. Hubbs, D.T. Lowry, L. Battelli et al., "Promotion of lung adenocarcinoma following inhalation exposure to multi-walled carbon nanotubes", *Part. Fibre Toxicol.*, Vol. 11, No. 1, 3, 2014.
- [11] D. Pohl, F. Schäffel, M.H. Rütteli, E. Mohn, C. Täschner, L. Schultz et al., "Understanding the metal-carbon interface in FePt catalyzed carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, No. 18, 1–5, 2011.
- [12] K.K.K. Koziol, C. Ducati, A.H. Windle, "Carbon nanotubes with catalyst controlled chiral angle", *Chem. Mater.*, Vol. 22, No. 17, 4904–4911, 2010.
- [13] S.W. Pattinson, V. Ranganathan, H.K. Murakami, K.K.K. Koziol, A.H. Windle, "Nitrogen-Induced Catalyst Restructuring for Epitaxial Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes", *ACS Nano*, Vol. 6, No. 9, 7723–7730, 2012.
- [14] A. Sobolkina, V. Mechtcherine, C. Bellmann, V. Khavrus, S. Oswald, S. Hampel et al., "Surface properties of CNTs and their interaction with silica", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 413, 43–53, 2014.
- [15] M.L. Zhao, D.J. Li, L. Yuan, Y.C. Yue, H. Liu, X. Sun, "Differences in cytocompatibility and hemocompatibility between carbon nanotubes and nitrogen-doped carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 49, No. 9, 3125–3133, 2011.
- [16] E. Muñoz-Sandoval, A.J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J.L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, F. López-Urías, "Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor", *Carbon*, Vol. 115, 409–421, 2017.
- [17] J.P. Wilcoxon, J.E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, D.F. Kelley, "Photoluminescence from nanosize gold clusters", *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, No. 21, 9137–9143, 1998.
- [18] L.L. Boyer, "Theory of Melting Based on Lattice Instability", *Phase Transitions*, Vol. 5, No. 1, 1–47, 1985.

- [19] T. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, "Size-Dependent Magnetic Properties of Nanoparticles", *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 3, 766–772, 2007.
- [20] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, "Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis", *Angew. Chemie - Int. Ed.*, Vol. 44, No. 48, 7852–7872, 2005.
- [21] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, X.-F. Peng, "Surface and Size Effects on the Specific Heat Capacity of Nanoparticles", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 27, No. 1, 139–151, 2006.
- [22] J. Biener, A. Wittstock, T.F. Baumann, J. Weissmüller, M. Bäumer, A.V. Hamza, "Surface chemistry in nanoscale materials", *Materials*, Vol. 2, No. 4, 2404–2428, 2009.
- [23] N.M. Pugno, "On the strength of the carbon nanotube-based space elevator cable: From nanomechanics to megamechanics", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 18, No. 33, 1971–1990, 2006.
- [24] A. Sobolkina, V. Mechtcherine, V. Khavrus, D. Maier, M. Mende, M. Ritschel et al., "Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix", *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 34, No. 10, 1104–1113, 2012.
- [25] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, No. 6348, 56–58, 1991.
- [26] L.V. Radushkevich, V. Lukyanovich, "The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst", *Sov. J. Chem. Phys.*, Vol. 26, 88–95, 1952.
- [27] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, Vol. 363, No. 6430, 603–605, 1993.
- [28] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et al., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, Vol. 363, No. 6430, 605–607, 1993.

- [29] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, "Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre", *Nature*, Vol. 444, No. 7117, 286–286, 2006.
- [30] R.B. Heimann, S.E. Evsvukov, Y. Koga, "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization", *Carbon*, Vol. 35, No. 10–11, 1654–1658, 1997.
- [31] A. Krueger, "*Neue Kohlenstoffmaterialien: eine Einführung*", 1. Auflage. Wiesbaden: Teubner, 2007.
- [32] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, No. 10, 1579–1581, 1992.
- [33] G.V.L.M. Glerup, V. Krstic, C. Ewels, M. Holzinger, "Doping of Carbon Nanotubes", *Doped Nanomater. Nanodevices*, 2007.
- [34] H.B. Chen, N. Xu, J.W. Ding, "Effects of inter-wall interaction and outer-wall disorder on persistent current in a carbon nanotorus", *Solid State Commun.*, Vol. 146, No. 1–2, 12–16, 2008.
- [35] J. Gallego, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Mondragon, "Intershell spacing changes in MWCNT induced by metal–CNT interactions", *Micron*, Vol. 44, 463–467, 2013.
- [36] W. S. Junior, "Reibpunktschweißen/ -fügen von thermoplastischem Polymer und Aluminium mit Nanokompositen basierend auf oberflächenfunktionalisierten Nanopartikeln für Leichtbauanwendungen", *Cuvillier Verlag Göttingen*, Kapitel 2, 15, 2015.
- [37] O.V. Yazyev, A. Pasquarello, "Effect of Metal Elements in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, No. 15, 156102, 2008.
- [38] M. Hoch, "Phase stability of carbon in FCC and BCC metals", *Calphad*, Vol. 12, No. 1, 83–88, 1988.
- [39] R.T. Yang, P.J. Goethel, J.M. Schwartz, C.R.F. Lund, "Solubility and diffusivity of carbon in metals", *J. Catal.*, Vol. 122, No. 1, 206–210, 1990.
- [40] S. Noor Mohammad, "For nanowire growth, vapor-solid-solid (vapor-solid)

- mechanism is actually vapor-quasisolid-solid (vapor-quasiliquid-solid) mechanism", *J. Chem. Phys.*, Vol. 131, No. 22, 2009.
- [41] C. W. Pinion, "Understanding the Vapor-Liquid-Solid and Vapor-Solid-Solid Mechanisms of Si Nanowire Growth to Synthetically Encode Precise Nanoscale Morphology", *Dissertation The University of North Carolina at Chapel Hill*, 2017.
- [42] A.J. Page, K.R.S. Chandrakumar, S. Irle, K. Morokuma, "SWNT Nucleation from Carbon-Coated SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via a Vapor-Solid-Solid Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, No. 3, 621–628, 2011.
- [43] R.S. Wagner, W.C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 4, No. 5, 89–90, 1964.
- [44] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *J. Catal.*, Vol. 26, No. 1, 51–62, 1972.
- [45] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, "Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene", *J. Catal.*, Vol. 30, No. 1, 86–95, 1973.
- [46] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey et al., "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 315, No. 1–2, 25–30, 1999.
- [47] R.T.K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments", *Carbon*, Vol. 27, No. 3, 315–323, 1989.
- [48] H. Okamoto, "The C-Fe (carbon-iron) system", *J. Phase Equilibria*, Vol. 13, No. 5, 543–565, 1992.
- [49] V. Jourdain, C. Bichara, "Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition", *Carbon*, Vol. 58, 2–39, 2013.
- [50] F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, "The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 393, No. 4–6, 309–313, 2004.
- [51] S. Hofmann, G. Csányi, A.C. Ferrari, M.C. Payne, J. Robertson, "Surface

- Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, No. 3, 036101, 2005.
- [52] S. Vollebregt, F.D. Tichelaar, H. Schellevis, C.I.M. Beenakker, R. Ishihara, “Carbon nanotube vertical interconnects fabricated at temperatures as low as 350 °C”, *Carbon*, Vol. 71, 249–256, 2014.
- [53] A.A. Koós, F. Dillon, E.A. Obraztsova, A. Crossley, N. Grobert, “Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon*, Vol. 48, No. 11, 3033–3041, 2010.
- [54] E. Cruz-Silva, D.A. Cullen, L. Gu, J.M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías et al., “Heterodoped nanotubes: Theory, synthesis, and characterization of phosphorus - Nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes”, *ACS Nano*, Vol. 2, No. 3, 441–448, 2008.
- [55] Infineon Technologies (Hrsg.), “Halbleiter”, *Publicis MCD Corporate Publishing*, 2003.
- [56] U. Hilleringman, “Silizium-Halbleitertechnologie”, *Teubner Studienskripten*, 1996.
- [57] S. Boncel, S.W. Pattinson, V. Geiser, M.S.P. Shaffer, K.K.K. Koziol, “En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays.”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, Vol. 5, 219–33, 2014.
- [58] M.J. Behr, K.A. Mkhoyan, E.S. Aydil, “Orientation and morphological evolution of catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth”, *ACS Nano*, Vol. 4, No. 9, 5087–5094, 2010
- [59] H.S. Lee, C.H. Yun, H.M. Kim, C.J. Lee, “Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 51, 18882–18887, 2007.
- [60] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban, “A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope”, *Ultramicroscopy*, Vol. 75, No. 1, 53–60, 1998.



- [61] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac, "Radiation damage in the TEM and SEM", *Micron*, Vol. 35, No. 6, 399–409, 2004.
- [62] C.Ö. Girit, J.C. Meyer, R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yanget al., "Graphene at the Edge: Stability and Dynamics", *Science*, Vol. 323, No. 5922, 1705–1708, 2009.
- [63] J. Thomas, T. Gemming, "ELDISCA C# — a new version of the program for identifying electron diffraction patterns", *EMC 2008, 14th European Microscopy Congress, 1–5 September 2008, Aachen, Germany, Springer Berlin, Heidelberg*, 231–232, 2008.
- [64] R. Allmann, R. Hinek, "The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD", *Acta Cryst. Section A: Foundations of Crystallography*, Vol. 63, No. 5, 412–417, 2007.
- [65] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V.L. Karen, P. Luksch, "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design", *Acta Cryst. Section B: Structural Science*, Vol. 58, No. 3, 364–369, 2002.
- [66] R.O. Jones, "Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future", *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 87, No. 3, 897–92, 2015.
- [67] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, "Challenges for Density Functional Theory", *Chem. Rev.*, Vol. 112, No. 1, 289–320, 2012.
- [68] K. Momma, F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 44, 1272–1276, 2011.
- [69] JK.H. Jack, "Binary and Ternary Interstitial Alloys II. The Iron-Carbon-Nitrogen System", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, Vol. 195, No. 1040, 41–55, 2017.
- [70] F.H. Herbstein, J. Smuts, "Comparison of X-ray and neutron-diffraction refinements of the structure of cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ ", *Acta Cryst.*, Vol. 17, 1331–1332, 1964.
- [71] Z.S. Bansinski, W. Hume-Rothery, A.L. Sutton, "The lattice expansion of iron",

- Proc. R. Soc. London Ser. A*, Vol. 76, 459–467, 1955.
- [72] M.H. Abraham, N. Benjelloun-Dakhama, J.M. R. Gola, Jr. W.E. Acree, W.S. Cain, J. Enrique Cometto-Muniz, “Solvation descriptors for ferrocene, and the estimation of some physicochemical and biochemical properties”, *New J. Chem.*, Vol. 24, No. 10, 825–829, 2000.
- [73] V. Eckert, A. Leonhardt, S. Hampel, B. Büchner, “Morphology of MWCNT in dependence on N-doping, synthesized using a sublimation-based CVD method at 750 °C”, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 86, 8–14, 2018.
- [74] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh et al., “Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, No. 30, 9090–9101, 2003.
- [75] S. Bai, F. Li, Q. Yang, H.-M. Cheng, J. Bai, “Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 376, No. 1–2, 83–89, 2003.
- [76] G.S.B. McKee, C.P. Deck, K.S. Vecchio, “Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis”, *Carbon*, Vol. 47, No. 8, 2085–2094, 2009.
- [77] C.Y. Wen, C.C. Huang, H.Z. Cheng, H.Y. Lu, “Orientation relations between carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition and residual iron-containing catalysts”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, No. 1, 123–131, 2008.
- [78] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek et al., “In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation”, *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 3, 602–608, 2007.
- [79] E.N. Nxumalo, N.J. Coville, “Nitrogen doped carbon nanotubes from organometallic compounds: A review”, *Materials*, Vol. 3, No. 3, 2141–2171, 2010.
- [80] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, “Chemistry of Carbon Nanotubes”, *Chem. Rev.*, Vol. 106, No. 3, 1105–1136, 2006.

- [81] M.A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, R.K. Hanson, "Thermal decomposition of toluene: Overall rate and branching ratio", *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, No. 1, 211–219, 2007.
- [82] L.D. Brouwer, W. Müller-Markgraf, J. Troe, "Thermal decomposition of toluene: A comparison of thermal and laser-photochemical activation experiments", *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, No. 17, 4905–4914, 1988.
- [83] M. Derudi, D. Polino, C. Cavallotti, "Toluene and benzyl decomposition mechanisms: elementary reactions and kinetic simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, No. 48, 21308–21318, 2011.
- [84] S. Song, D.M. Golden, R.K. Hanson, C.T. Bowman, "A Shock Tube Study of Benzylamine Decomposition: Overall Rate Coefficient and Heat of Formation of the Benzyl Radical", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, No. 25, 6094–6098, 2002.
- [85] N.R. Hore, D.K. Russell, "Radical pathways in the thermal decomposition of pyridine and diazines: a laser pyrolysis and semi-empirical study", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, Vol. 0, No. 2, 269–276, 1998.
- [86] W.D. Crow, C. Wentrup, "Reactions of excited molecules v. thermal decomposition of pyrazine", *Tetrahedron Lett.*, Vol. 27, 3115–3118, 1968.
- [87] P.F. Britt, "Pyrolysis and Combustion of Acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )", *Report*, Oak Ridge, TN (United States), 2002.
- [88] R.H. Koseva, "Aligned ferromagnetic filled carbon nanotubes on oxidized silicon substrates", *Dissertation TU Dresden*, 2006.
- [89] D. Pohl, "Untersuchung der oberflächennahen Gitterstruktur und Grenzflächen metallischer Nanopartikel mittels aberrationskorrigierter hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie", *Dissertation TU Dresden*, 2013.
- [90] S.-C.Y. Tsen, P.A. Crozier, J. Liu, "Lattice measurement and alloy compositions in metal and bimetallic nanoparticles", *Ultramicroscopy*, Vol. 98, No. 1, 63–72, 2003.
- [91] H. Kim, W. Sigmund, "Iron particles in carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 43, No. 8, 1743–1748, 2005.

- [92] J. Zhao, H. Lai, Z. Lyu, Y. Jiang, K. Xie, X. Wang et al., "Hydrophilic Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Nanocages for Ultrahigh Supercapacitive Performance", *Adv. Mater.*, Vol. 27, No. 23, 3541–3545, 2015.
- [93] C.P. Ewels, M. Glerup, "Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 5, No. 9, 1345–1363, 2005.
- [94] M. Okouchi, Y. Yoshinao, K. Yamauchi, "Contact Angle of Poly(alkyl methacrylate)s and Effects of the Alkyl Group", *Macromolecules*, Vol. 39, No. 3, 1156-1159, 2006.
- [95] Z. Burton, B. Bhushan, "Hydrophobicity, Adhesion, and Friction Properties of Nanopatterned Polymers and Scale Dependence for Micro- and Nanoelectromechanical Systems", *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 8, 1607-1613, 2005.
- [96] S. Palzer, C. Hiebl, K. Sommer, H. Lechner, "Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel", *Chemie Ingenieur Technik, Wiley-Blackwell*, Vol. 73, No. 8, 1032–1038, 2001.
- [97] M. He, S. Zhou, J. Zhang, L. Zhongfan, C. Robinson, "CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 19, 9275-9279, 2005.
- [98] M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, H. Abou-Rachid, X. Sun, "Nitrogen-doping effects on the growth, structure and electrical performance of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis method", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, No. 10, 4563–4568, 2012.
- [99] H.C. Choi, J. Park, B. Kim, "Distribution and structure of N atoms in multiwalled carbon nanotubes using variable-energy X-ray photoelectron spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 10, 4333–4340, 2005.
- [100] I.Z. González, A.M. Valenzuela-Muñiz, G. Alonso-Nuñez, M.H. Farías, Y.V. Gómez, "Influence of the Synthesis Parameters in Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen for Oxygen Electroreduction", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, Vol. 6, No. 6, M3135–M3139, 2017.
- [101] W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, "Influence of nitrogen doping on carbon nanotubes towards the structure,

- composition and oxygen reduction reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 22, 9421–9430, 2013.
- [102] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit, "Single-wall carbon nanotube interaction with gases: Sample contaminants and environmental monitoring", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, No. 37, 11329–11333, 2003.
- [103] P.J. Schmitz, R.J. Baird, "NO and NO<sub>2</sub> adsorption on barium oxide: Model study of the trapping stage of NO<sub>x</sub> conversion via lean NO<sub>x</sub> traps", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, No. 16, 4172–4180, 2002.
- [104] J. Robertson, C.A. Davis, "Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 4, No. 4, 441–444, 1995.
- [105] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 253, No. 2, 337–358, 2003.
- [106] D.R. Lide, "*Handbook of Chemistry and Physics*", 85. Auflage, CRC press, 2004.
- [107] I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi, Y. Baba, "Study of electronic structure of graphite-like carbon nitride", *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, Vol. 114–116, 841–848, 2001.
- [108] S. Van Dommele, "Nitrogen Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Catalysis", *Dissertation Universiteit Utrecht*, 2008.
- [109] H.C. Choi, S.Y. Bae, J. Park, K. Seo, C. Kim, B. Kim et al., "Experimental and theoretical studies on the structure of N-doped carbon nanotubes: Possibility of intercalated molecular N<sub>2</sub>", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 23, 5742–5744, 2004.
- [110] C. Ewels, M. Glerup, V. Krstic, "Nitrogen and boron doping in carbon nanotubes", *Chemistry of Carbon Nanotubes*, American Scientific Publishers, 2007.
- [111] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, H. Abou-Rachid, "Thermal and chemical durability of nitrogen-doped carbon nanotubes", *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 14, No. 8, 1016–1024, 2012.
- [112] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid et al., "Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 48, No. 5, 1498–1507, 2010.

- [113] B.G. Sumpter, V. Meunier, J.M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D.A. Cullen, H. Terrones, "Nitrogen-Mediated Carbon Nanotube Growth: Diameter Reduction, Metallicity, Bundle Dispersability, and Bamboo-like Structure Formation", *ACS Nano*, Vol. 1, No. 4, 369–375, 2007.
- [114] H. Mori, Y. Hirai, S. Ogata, S. Akita, Y. Nakayama, "Chirality Dependence of Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes under Axial Tensile Strain", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 42, L1307–L1309, 2005.
- [115] C. Ducati, K.K. Koziol, S. Friedrichs, T.J. Yates, M.S. Schaffer, P.A. Midgley et al., "Crystallographic order in multi-walled carbon nanotubes synthesized in the presence of nitrogen", *Small*, Vol. 2, No. 6, 774–784, 2006.
- [116] D. Tománek, W. Zhong, E. Krastev, "Stability of multishell fullerenes", *Phys. Rev. B*, Vol. 48, No. 20, 15461–15464, 1993.
- [117] A.V. Melechko, V.E. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes et al., "Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly", *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, No. 4, 041301-041340, 2005.
- [118] V. Eckert, E. Haubold, S. Oswald, S. Michel, C. Bellmann, P. Potapov et al., "Investigation of the surface properties of different highly aligned N-MWCNT carpets", *Carbon*, Vol. 141, 99–106, 2019.
- [119] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 2, 195–200, 2002.
- [120] M. Seydou, S. Marsaudon, J. Buchoux, J.P. Aimé, A.M. Bonnot, "Molecular mechanics investigations of carbon nanotube and graphene sheet interaction", *Phys. Rev. B*, Vol. 80, No. 24, 245421-245428, 2009.
- [121] A. Hackbarth, "Biologische Wirkungen synthetisch hergestellter Multiwall - Carbon - Nanotubes am Tiermodell und in der Zellkultur", *Dissertation Tierärztliche Hochschule Hannover*, 2015.
- [122] L. Thomas, "*Labor und Diagnose*", TH-Books, 1998.

- [123] P.S. Chae, M.J. Wander, K.H. Cho, P.D. Laible, S.H. Gellman, "Carbohydrate-containing Triton X-100 analogues for membrane protein solubilization and stabilization", *Mol. Biosyst.*, Vol. 9, No. 4, 626-629, 2013.
- [124] D. Porter, K. Sriram, M. Wolfarth, A. Jefferson, D. Schwegler-Berry, M.E. Andrew et al., "A biocompatible medium for nanoparticle dispersion", *Nanotoxicology*, Vol. 2, No. 3, 144–154, 2008.





## Veröffentlichungen

### Publikationen

**V. Eckert**, A. Leonhardt, S. Hampel, B. Büchner. *Morphology of MWCNT in dependence on N-doping, synthesized using a sublimation-based CVD method at 750 °C*. *Diamond Relat. Mater.* 86 (2018) 8-14, doi: **10.1016/j.diamond.2018.04.004**

**V. Eckert**, E. Haubold, S. Oswald, S. Michel, C. Bellmann, P. Potapov, D. Wolf, S. Hampel, B. Büchner, M. Mertig, A. Leonhardt. *Investigation of the surface properties of different highly aligned N-MWCNT carpets*. *Carbon* 141 (2019) 99-106, doi: **10.1016/j.carbon.2018.09.035**

R. Ghunaim, **V. Eckert**, M. Scholz, M. Gellesch, S. Wurmehl, C. Damm, B. Büchner, M. Mertig, S. Hampel. *Carbon nanotube-assisted synthesis of ferromagnetic Heusler nanoparticles of Fe<sub>3</sub>Ga (Nano-Galfenol)*. *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 1255-1263, doi: **10.1039/C7TC04618A**

R. Fuge, M. Liebscher, C. Schröfl, C. Damm, **V. Eckert**, M. Eibl, A. Leonhardt, B. Büchner, V. Mechtcherine. *Influence of different hydrocarbons on the height of MWCN carpets: Role of catalyst and hybridization state of the carbon precursor*. *Diamond Relat. Mater.* 90 (2018), doi: **10.1016/j.diamond.2018.09.023**

### Posterbeiträge und Vorträge

V. Eckert, R. Fuge, B. Büchner, A. Leonhardt. *Morphological properties of pristine and N-doped multi-walled carbon nanotubes*. **NanoCarbon**, 23.-24. Februar 2016, Würzburg, Deutschland. (Poster)

V. Eckert, R. Fuge, B. Büchner, A. Leonhardt. *Investigation of the morphological properties of pristine and N-doped multi-walled carbon nanotubes regarding their straightness*. **ChemOnTubes**, 03.-07. April 2016, Brüssel, Belgien. (Poster)

V. Eckert, R. Fuge, B. Büchner, A. Leonhardt. *Untersuchung der morphologischen Eigenschaften von undotierten sowie N-dotierten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren hinsichtlich ihrer Steifigkeit*. **NanoCare**, 03.-04. Mai 2016, Karlsruhe, Deutschland. (Poster)

V. Eckert, B. Büchner, A. Leonhardt. *Herstellung und Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren unterschiedlicher Morphologien*. **NanoCare**, 04.-05. Mai 2017, Karlsruhe, Deutschland. (Vortrag)

V. Eckert, B. Büchner, A. Leonhardt. *Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlichen Morphologien für toxikologische Untersuchungen*. **NanoCare**, 04.-05. Mai 2017, Karlsruhe, Deutschland. (Poster)

V. Eckert, B. Büchner, A. Leonhardt, S. Reamon-Buettner, C. Ziemann, D. Schaudien. *Synthesis of tailormade multi-walled carbon nanotubes with different morphologies for toxicological studies*. **NanoToday**, 06.-10. Dezember 2017, Kona, USA. (Poster)

V. Eckert, B. Büchner, A. Leonhardt, S. Reamon-Buettner, C. Ziemann, D. Schaudien. *Synthesis of tailormade multi-walled carbon nanotubes with different morphologies for toxicological studies*. **NanoCarbon**, 27.-28. Februar 2018, Würzburg, Deutschland. (Poster)

V. Eckert, S. Oswald, A. Leonhardt, B. Büchner. *Surface properties of highly aligned multiwalled carbon nanotubes*. **ChemOnTubes**, 22.-26. April 2018, Biarritz, Frankreich. (Poster)



## Danksagung

Im Besonderen danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Michael Mertig für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit seitens der TU Dresden und für einige wertvolle Anregungen bzgl. der Diskussion von dem einen oder anderen Ergebnis, die ich in seinem Gruppenseminar erhielt.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank an Herrn Prof. Bernd Büchner für die Möglichkeit, in den vergangenen Jahren meine Dissertation unter besten Bedingungen anfertigen zu können, für die hervorragende Doktorandenausbildung am Institut sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Zudem danke ich ganz besonders Herrn Dr. Hans-Jörg Clar vom Projektträger Jülich für die Finanzierung meiner Promotion im Rahmen des von BMBF geförderten Verbundprojektes *CaNTser – Erforschung des toxischen Potentials von Carbon NanoTubes nach Langzeitinhalation* (FKZ: 03XP0016). Dieses Projekt gab mir die Möglichkeit meine Forschungsergebnisse auf vielen namenhaften nationalen sowie internationalen Konferenzen zu präsentieren und mit Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern aus der ganzen Welt zu diskutieren.

Weiterhin danke ich besonders Herrn Dr. Albrecht Leonhardt für seine stetige herzliche und ausdauernde Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit, für unzählige wertvolle Diskussionen um wissenschaftliche Fragestellungen - auch außerhalb meiner fachlichen Komfortzone - sowie für viele unterhaltsame und auflockernde Gespräche. Von ihm habe ich noch sehr viel lernen können, und mich immer wieder daran erinnert, jedes wissenschaftliche Ergebnis in jeder Hinsicht kritisch zu hinterfragen.

Ebenso gilt Frau Dr. Silke Hampel mein herzlicher Dank für die liebevolle Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe *Functional crystals on the nanoscale*, für viele hilfreiche Anregungen bzgl. meiner Forschungsergebnisse sowie für die weitere Betreuung meiner Dissertation. Sie hatte stets ein offenes Ohr für wissenschaftliche sowie auch persönliche Gespräche.

Herrn Dr. Thomas Mühl möchte ich für die Möglichkeit danken, wissenschaftliche Erkenntnisse und Erfahrungen an Schülern sowie Studenten durch Vorträge und

Laborführungen weiterzugeben. Auch seine Tür stand jederzeit offen für wissenschaftliche Diskussionen und persönliche Gespräche.

Des Weiteren geht ein großer Dank an allen Kooperationspartnern des Leibniz-Instituts für Polymerforschung e.V. (IPF) Dresden, insbesondere an Frau Dr. Cornelia Bellmann, Herrn Stefan Michel, Herrn Philipp Zimmermann sowie Frau Martina Prieb, für die zahlreichen Kontaktwinkelmessungen und Diskussionen. Damit konnten wichtige und vor allem neuartige Resultate in der Wissenschaft geschaffen werden.

Ich danke auch den Projektpartnern, insbesondere Frau Dr. Christina Ziemann, Frau Dr. Stella Marie Reamon-Buettner, Herrn Dr. Dirk Schaudien sowie Herrn Dr. Otto Creutzenberg für die wundervolle Zusammenarbeit im BMBF-Verbundprojekt CaNTser, die gemeinsame Klärung komplexer Problemstellungen und dafür, dass wir fächerübergreifend viel voneinander lernen konnten.

Ein weiterer Dank gilt Frau Gesine Kreutzer für die ausführliche Einweisung am Rasterelektronenmikroskop und dafür, dass sie bei Fragestellungen sowie Problemen stets verfügbar war.

Frau Christine Damm möchte ich herzlichst für die ausführliche Einweisung in das Transmissionselektronenmikroskop (FEI Tecnai T20) danken und vor allem, dass sie sich besonders viel Zeit dafür genommen hat und ich somit recht flink sehr viel bzgl. der Handhabung etc. lernen konnte. Herrn Dr. Bernd Rellinghaus und Herrn Dr. Darius Pohl danke ich sehr für die Einweisung an einem weiteren Transmissionselektronenmikroskop (FEI Titan<sup>3</sup> 800-300), welches mir beeindruckende, hochaufgelöste Aufnahmen meiner Proben lieferte. Dabei möchte ich insbesondere Herrn Dr. Daniel Wolf dafür danken, dass er mir stets bei anfallenden Problemen am Gerät sowie während der Messung geholfen hat und ich somit noch sehr viel mehr von ihm lernen konnte, auch wenn es um theoretische Fragestellungen ging. Herrn Dr. Pavel Potapov danke ich für die beeindruckenden und recht spontanen EELS-Messungen und generell danke ich allen „TEM-Kollegen“ für viele hilfreiche Diskussionen rund um TEM sowie auch für unterhaltsame, persönliche Gespräche, und vor allem dafür, dass sie bei Fragen immer verfügbar schienen.

Bei Herrn Dr. Steffen Oswald und Frau Steffi Kube bedanke ich mich herzlich für die zahlreichen XPS-Messungen sowie für die ausführlichen Auswertungen und

gemeinsamen Diskussionen. Mit ihnen konnten ebenso beeindruckende, neuartige wissenschaftliche Erkenntnisse geschaffen werden.

Frau Monika Siegert und Herrn Dr. Robert Fuge möchte ich für die umfangreiche Einweisung in der CNT-Synthese danken sowie für viele hilfreiche Hinweise und Diskussionen. Herrn Robert Heider danke ich für die XRD-Messungen und für die stetige Hilfsbereitschaft in den verschiedensten Situationen. Frau Katrin Wruck danke ich ebenso für ihre stetige Hilfsbereitschaft im Labor und insbesondere für ihr Engagement beim Basteln der Doktorhüte sowie für unterhaltsame, persönliche Gespräche.

Ich bedanke mich weiterhin ganz herzlich bei all denen Kollegen, die mir ebenso während meiner Promotion unterstützend zur Seite standen. Besonders möchte ich hierbei Erik Haubold herzlichst danken, der mit mir gemeinsam tage- und nächtelang die Welt der Dichte-Funktional Theorie erkundete, meine wirren Momente aushielt und mich in jeglichen Lebenslagen stets ermutigt und unterstützt hat. Gemeinsam mit Herrn Dr. Alexander Federov konnten, bei dem ein oder anderen wohltuenden Getränk, zusätzliche hilfreiche Details bzgl. DFT diskutiert werden. Auch bei ihm bedanke ich mich herzlich dafür. Es gilt ebenso ein ganz großer Dank an Frau Ulrike Nitzsche für die umfangreiche Hilfe im Umgang mit VASP etc. Ohne die genannten Kollegen, hätte ich mich an DFT erst gar nicht selbst herangetraut.

Ein großes Dankeschön gilt auch an alle Kollegen, mit denen zahlreiche, gemeinsame, wundervolle, lustige, erlebnisreiche sowie feuchtfröhliche Abende entstanden sind, welche die Doktorandenzeit unvergesslich machten. Hierbei möchte ich u.a. ganz besonders Frau Ariane Brandenburg, Frau Patrizia Fritsche, Herrn Sebastian Selter, Herrn Dr. Maik Scholz benennen und mich ebenso bei allen anderen Kollegen der Arbeitsgruppe *Functional crystals on the nanoscale* sowie bei Kollegen aus den anderen Arbeitsgruppen für so viele tolle Momente bedanken.

Zuletzt möchte ich mich herzlichst bei der gesamten Familie bedanken, die mich bisher bei allen persönlichen sowie beruflichen Entscheidungen immer liebevoll unterstützt haben. Mein größter Dank geht vor allem an Puschel und Ludwig, die in dieser Zeit besonders für mich da waren.



## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, März 2019

Victoria Eckert